

**BİYOLOJİK JELLERDE DİFÜZYON
MEKANİZMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizikçi Evren ATAMAN
509031104

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Şubat 2006

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Önder PEKCAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Yusuf YAĞCI (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Yaşar YILMAZ (İ.T.Ü.)

ŞUBAT 2006

ÖNSÖZ

Çalışmamın oluşmasında fikirleriyle tüm grup arkadaşlarım gibi bana da yol gösterici olarak desteğini esirgemeyen sayın hocam Önder PEKCAN'a, deneysel çalışmanın inceliklerini ve kurallarını bana öğreterek bilgi ve tecrübelerini her zaman benimle paylaşan sayın Özlem TARI İLGİN'e, hesaplamalarımda bana yardım edip tavsiyelerde bulunan ve beni manevi olarak destekleyen sayın Gülşen AKIN EVİNGÜR'e, hayatımda en fazla değere sahip ve beni sürekli her konuda destekleyen aileme ve her şeyin kaynağı olan O'na sonsuz teşekkürler.

ARALIK 2005

Evren ATAMAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	7
2.1 Difüzyon Mekanizması	7
2.2 Floresans Teknik	11
2.3 Şişme Mekanizması	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	22
3.1 Karagenan	22
3.1.1 Kimyasal Yapı ve Özellikler	22
3.1.2 Karagenan Jeller	25
3.2 Floresans Ölçerler (Florometre)	29
3.3 Malzeme Hazırlanışı ve Deneyin Yapılışı	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Piranin Moleküllerinin Jele Difüzyonu ve Jelin Şişmesi	35
4.2 Piranin Moleküllerinin Jelden Suya Difüzyonu	38
5. VARGI VE GELECEK ÇALIŞMALAR	40
EKLER	42
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR

TF	: Tanaka-Fillmore
IR	: Kızıl ötesi
UV	: Mor ötesi
HOMO	: Dolu moleküler orbitallerin en yükseği
LUMO	: Boş moleküler orbitallerin en düşüğü
İD	: İç dönüşüm
SAG	: Sistemler arası geçiş
FÇT	: Fotoçoğaltıcı tüp

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 Çeşitli biyopolimerler, monomerleri ve işlevleri.....	2
Tablo 2.1 Çeşitli elektronik geçişler ve süreleri.....	18
Tablo 3.1 Farklı karagenan tipleri ve jel özellikleri.....	26
Tablo 4.1 Piranin moleküllerinin jele difüzyonu için deneysel veriler ve difüzyon katsayıları.....	36
Tablo 4.2 Şişme olayı için deneysel veriler, katsayılar ve bütünsel difüzyon katsayıları.....	38
Tablo 4.3 Piranin moleküllerinin jelden suya difüzyonu için deneysel veriler ve difüzyon katsayıları.....	39
Tablo 5.1 Tüm süreçler için elde edilen değerler.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	: $t=0$ ve $t>0$ zamanlarında difüzyonun gerçekleştiği sistemin durumu..... 10
Şekil 2.2	: Işık ile maddenin etkileşim yolları..... 12
Şekil 2.3	: Çekirdek konumlarına göre elektronik geçişler..... 15
Şekil 2.4	: Jablonski çizelgesi..... 16
Şekil 3.1	: (a) D-galaktoz (b) 3,6 anhidro-D-galaktoz..... 23
Şekil 3.2	: Kappa karagenan..... 23
Şekil 3.3	: Iota karagenan..... 23
Şekil 3.4	: Lambda karagenan..... 24
Şekil 3.5	: Karagenanlarda rastgele sarmal, helis ve ikili helis oluşumu..... 27
Şekil 3.6	: Iota karagenanda sıcaklığa bağlı yapı değişiklikleri..... 28
Şekil 3.7	: Perkin Elmer LS 50 spektrofloreometresinin şematik gösterimi..... 31
Şekil 3.8	: Cam tüpte hazırlanmış iota karagenan jeli..... 32
Şekil 3.9	: Piranin moleküllerinin jele difüzyonu deneyi çizelgesi..... 33
Şekil 3.10	: Piranin moleküllerinin jelden suya difüzyonu deneyi çizelgesi..... 33
Şekil A.1	: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği..... 42
Şekil A.2	: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği..... 43
Şekil A.3	: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de saçılan ışık şiddetinin zamana göre grafiği..... 44
Şekil A.4	: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de saçılan ışık şiddetinin zamana göre grafiği..... 45
Şekil B.1	: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği..... 46
Şekil B.2	: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği..... 47
Şekil C.1	: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de normalize saçılan ışık şiddetinin logaritmasının zamana göre grafiği..... 48
Şekil C.2	: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de normalize saçılan ışık şiddetinin logaritmasının zamana göre grafiği..... 49
Şekil D.1	: Deneyin ikinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği..... 50

	<u>Sayfa No</u>
Şekil D.2 : Deneyin ikinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği.....	51
Şekil E.1 : Deneyin ikinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği.....	52
Şekil E.2 : Deneyin ikinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği.....	53
Şekil F.1 : Piranin moleküllerinin jelle difüzyonu sürecinde hesaplanan difüzyon katsayılarının logaritmasının 1000/T ye göre grafiği.....	54
Şekil F.2 : Jelin şişmesi sürecinde hesaplanan bütünsel difüzyon katsayılarının logaritmasının 1000/T ye göre grafiği.....	54
Şekil F.3 : Piranin moleküllerinin jelden suya difüzyonu sürecinde hesaplanan difüzyon katsayılarının logaritmasının 1000/T ye göre grafiği.....	55
Şekil G.1 : Li-Tanaka modelinde R- B ₁ grafiği.....	56
Şekil G.2 : Li-Tanaka modelinde R- α ₁ grafiği.....	56

SEMBOL LİSTESİ

D	: Difüzyon katsayısı
C, c	: Derişim
F	: Birim alandaki iletim hızı
R	: İdeal gaz sabiti, Li-Tanaka modelinde makaslama modülünün boysal modüle oranı
A	: Soğuruculuk
T	: Geçirgenlik
I	: Işık Şiddeti
ϵ	: Molar soğurum katsayısı
τ_n	: Şişme zaman sabiti
S_n	: Tekli enerji seviyeleri
T_n	: Üçlü enerji seviyeleri
D_c	: Bütünsel difüzyon katsayısı
D_{sj}	: Piranın moleküllerinin jele difüzyon katsayıları
D_{js}	: Piranın moleküllerinin suya difüzyon katsayıları
D_0	: Sonsuz sıcaklıktaki teorik difüzyon katsayısı

BİYOLOJİK JELLERDE DİFÜZYON MEKANİZMALARI

ÖZET

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda, biyolojik jel yapısı içersine küçük moleküllu yapıların difüzyonu incelenmiş, difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Biyolojik malzeme olarak kütlece % 0,8 CaCl₂ tuzu içeren % 2 iotakaragenan jeli kullanılmıştır. Kararlı durum floresans tekniği kullanılarak, önce jel yapısı içersine floresans özellik gösterdiği bilinen piranin moleküllerinin difüzyonu, ardından da oluşan bu yeni yapıdan piranin moleküllerinin saf su içersine difüzyonu incelenmiştir.

İlk aşamada piranin molekülleriyle birlikte su da jel yapısının içersine girerek jelin şişmesine neden olmaktadır. Jel içersinde bulunan ve ışık saçılmasına neden olan karagenan ikili-helis yapıları jelin şişmesiyle birlikte birbirlerinden uzaklaşarak saçılan ışık miktarının azalmasına neden olmaktadır. Bu olaylarla eş zamanlı olarak yapılan spektroskopik ölçümlerde floresans şiddetinin zamanla arttığı, saçılan ışık şiddetinin de zamanla azaldığı gözlenmiştir.

İki farklı difüzyon olayında da Fick yasasının geçerliliği araştırılmış ve difüzyon katsayılarının sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Jellerin şişme mekanizmaları için saçılan ışık şiddeti değerleriyle Li-Tanaka modeli kullanılmış, bu model yardımıyla bütünsel difüzyon katsayıları hesaplanarak bu katsayıların da sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir.

Farklı sıcaklıklar için elde edilen difüzyon katsayıları ve Arrhenius eşitliği kullanılarak her bir süreç için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

DIFFUSION MECHANISMS IN BIOLOGICAL GELS

SUMMARY

In this study, the diffusion of small molecular structures into biological gels was examined and diffusion coefficients were calculated. 2 wt. % iota carrageenan gel in 0,8 wt % CaCl_2 solution was used as biological material. The steady state fluorescence technique was employed to examine firstly the diffusion of pyranine which is known as a fluorescence probe into gel structure and secondly, from this structure into distilled water.

In the first process water molecules were also diffused into gel structure with pyranine molecules, which caused the swelling of gel. The carrageenan helixes in the gel structure, which were responsible from the light scattering, diverged and caused the scattered light intensity to decrease as the gel swelled. It was simultaneously seen from spectroscopic measurements that fluorescence intensity was increased and scattered light was decreased during this process.

In both diffusion processes the validity of Fick's law was investigated and increase of diffusion coefficients depending on the increase of temperatures were observed. For the swelling process of gels, Li-Tanaka theory was used with scattered light intensities and according to this theory collective diffusion coefficients were calculated and it was observed that these coefficients were also increased with temperature.

The diffusion coefficients that were calculated in different temperatures were used with Arrhenius equation to calculate the activation energies of each processes.

1. GİRİŞ

Tarih boyunca insanlar yün, ipek ve deri gibi biyolojik malzemelere sarsılmaz bir güven duymuşlardır. Günümüzde bu doğal polimerler, özel ihtiyaçlara cevap verebilmek için dönüşüme uğratılmıştır. Modern biyoteknolojideki gelişmeler, bilim adamlarının organizmalara ve ürettikleri malzemelere bakış açısını temelden değiştirmiştir.

Polimerler doğal hayatta ve modern endüstriyel ekonomilerde merkezi bir rol üstlenmiştir. Kimya ve malzeme bilimlerindeki gelişmeler, geçen yüzyıl boyunca, çok sayıda yeni sentetik polimerin keşfedilmesini sağladı. Naylon, polietilen ve poliüretan gibi sentetik polimerler günlük yaşamımızın içine girdi.

Fakat, sentetik polimerlerin yaygın kullanımı insan sağlığını ve çevreyi ilgilendiren belli başlı sorunları doğurdu. Örneğin çoğu plastik malzeme, biyolojik olarak parçalanamaz ve yenilenebilme özelliği olmayan kaynaklardan üretilir. Bu malzemeleri çok kullanışlı yapan sağlamlık ve dayanıklılık özellikleri aynı zamanda doğada kalma sürelerini uzatmakta ve yok edilebilmelerini zorlaştırmaktadır. Ayrıca bazı polimerik malzemelerin sentezi zehirli bileşenlerin kullanımını ya da zehirli son ürünlerin oluşumunu zorunlu kılmaktadır.

Bu sorunlar, artan bir ilginin biyolojik hammaddelerden veya modern biyoteknolojinin yöntemleriyle üretilen polimerlere odaklanmasına neden oldu. Bu biyopolimerler çeşitli çevresel sorunların aşılmasına katkı sağlayabilir.

Bu yeni malzemelerin umut verici özelliklerine rağmen, ekonomik ve mühendislik alanındaki bir dizi sorunlar yakın zamanda pazara girmelerini geciktirmektedir. Bazı biyopolimerlerin çevresel özelliklerinin kullanılan geleneksel polimerlerden daha iyi gözükmesine rağmen, maliyetlerinin düşürülmesi için daha çok mesafe kat etmek gerekmektedir. Ticari olarak kullanılabilen biyopolimerlerin maliyetleri sentetik polimerlerin dört beş katı civarındadır.

Biyopolimer terimi çok çeşitli malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Genelde biyopolimerler iki temel kategori de tanımlanabilir;

- mikroorganizmalar, bitkiler ve hayvanlar gibi biyolojik sistemler tarafından üretilen polimerler

- aminoasitler, şekerler ve doğal yağlar gibi biyolojik başlangıç malzemelerinden kimyasal olarak sentezlenen polimerler [1].

En çok bilinen ve kullanılan biyopolimerler, proteinler, karbonhidratlar ve nükleik asitler (DNA ve RNA) olarak sıralanabilir. Esasında biyopolimerler tüm canlı organizmaların temel yapı birimleri olarak kabul edilebilir. Genetik bilginin aktarılmasını sağlayan DNA dev (makro) molekülleri, insan vücudunun temel yapı taşları proteinler ve kas dokuları, bitki hücrelerinin çeperlerini oluşturan selüloz, insanların ve hayvanların en temel besin kaynağı ve yapı birimi olan karbonhidratlar vs. yukarıda da belirtildiği gibi birer biyopolimerdir. (Tablo 1.1)

Tablo 1.1: Çeşitli biyopolimerler, monomerleri ve işlevleri

POLİMER	MONOMER	İŞLEVLERİ
Nükleik Asitler (DNA ve RNA)	Nükleotid	Tüm organizmalarda bulunan genetik bilgi taşıyıcıları
Proteinler	Aminoasit	Biyolojik kataliz (enzimler), büyüme etkileri, algılayıcı, yapı malzemesi (yün, deri, ipek, saç, bağ dokuları), hormonlar (insülin)
Polisakkaritler (Karbonhidratlar)	Şeker	Bitki hücrelerinde ve diğer bazı organizmalarda yapı malzemesi (selüloz), enerji depo malzemeleri (nişasta, glikojen), moleküler tanımlama (kan türleri), bakteriyel salgılar
Polihidroksialkanaotlar	Yağ asitleri	Mikrobik enerji depolama malzemeleri
Polifenoller	Fenoller	Bitkilerde yapı malzemeleri (lingin), bitki savunma sistemleri (tanen)
Polifosfatlar	Fosfatlar	İnorganik enerji depo malzemeleri
Polisülfatlar	Sülfatlar	İnorganik enerji depo malzemeleri

Biyopolimerler yaygın kullanım alanlarına sahiptir ve bu özellikleri onların birçok bilim dalı tarafından incelenmesine neden olmuştur. Günümüzde kimya, biyoloji,

fizik, tıp ve gıda bilimleri alanlarında yayınlanan bilimsel dergilerin çoğunda biyopolimerler hakkında çok sayıda makale bulmak mümkündür. Biyopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri derinlemesine araştırılmış ve bu araştırmalar diğer bilimsel araştırmalara ve teknolojik ilerlemelere neden olmuştur. Bu geniş ve yaygın uygulama alanı olan konu artık tek başına yeni bir bilim olarak kabul görmektedir ve biyopolimer mühendisliği ve genel olarak biyoteknoloji başlığı altında yoğun çalışmalar yapılmaktadır [1].

Biyopolimerlerin yaygın şekilde kullanıldığı alanlar; gıda sektöründe katkı maddesi olarak, tıp ve ilaç sektöründe yapay organ uygulamalarında ve ilaç iletim sistemlerinde, tekstil sanayinde boyama ve giyim eşyalarında dayanıklılık artırıcı olarak, kağıt sanayinde kalite artırıcı olarak ve kozmetik sanayinde yapı düzenleyicisi olarak, sayılabilir. Ayrıca atık haline geldiklerinde biyolojik olarak parçalanabildikleri için doğaya plastikler kadar zarar vermedikleri düşünülmektedir ve geri dönüşümlerinin de kolay olmasından dolayı son zamanlarda gıda paketleme sektöründe hidrokarbonlar yerine karbonhidratlar kullanımı konusunda çalışmalar yapılmaktadır.

Modern biyoteknolojinin ortaya çıkışı, bilim adamlarının, organizmalara ve onların ürettiği ürünlere bakışlarını temelden değiştirmiştir. Örneğin, bazı bitki türlerinin genetik olarak değiştirilmesi, yukarıda sözü edilen geleneksel plastiklerin yerini alabilecek yeni polimer yapılarının kaynağı olabilir. Doğada bulunan enzimleri kendi amaçlarımız doğrultusunda kullanarak ya da tarımdan ve denizden elde edilen hammaddeleri dönüşüme uğratarak elde edilen, geri dönüşümü mümkün, biyolojik olarak uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen yeni bir tür malzeme sınıfı ufukta görünmektedir [1].

Son yıllarda, özellikle genetik mühendisliği alanında gerçekleştirilen birkaç önemli teknik gelişme, biyolojik olarak üretilen polimerlerin ticari görünümünün gelişmesine neden oldu. DNA yeniden yapılandırma teknolojisindeki gelişmeler araştırmacıların, polimerlerin belirli özelliklerini ve saflıklarını önceden mümkün olmayan bir şekilde kontrol edebilmelerine olanak sağladı. Ayrıca genetik mühendisliğindeki ilerlemeler, bilim adamlarının biyolojik sistemlerin karmaşık polimerleri nasıl ürettiği konusunda çalışmalarını mümkün kıldı. Yaşayan organizmaların gelişmiş malzemeleri (örneğin örümcek ağı), çevresel etkilere neden

olmadan normal basınç ve sıcaklıkta üretebilmeleri kayda değer bir noktadır. Bu durum kesinlikle insan yapımı malzemeler için geçerli değildir. Bu nedenle biyopolimer araştırmaları, çevreye duyarlı yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesine yol açabilir [1].

DNA, dört monomer nükleotidden oluşmuş doğrusal bir kopolimerdir. Nükleotidler çift sarmal şeklinde şeker-fosfat iskelet boyunca bağlanmışlardır. Endüstriyel bir polimer olarak DNA, şuan ticari uygulamalara yönelik kullanılmamaktadır ama bazı araştırmacılar bu biyopolimeri nano ölçekte malzemeler kurmak amacıyla ve elektrik özellikleri için incelemeye başlamaktadırlar [1].

Proteinler (polipeptidler olarak da isimlendirilir), yirmi farklı aminoasit yapı biriminden oluşmuş karmaşık kopolimerlerdir. Proteinler birkaç yüz ya da birkaç bin aminoasit birimi içerebilir. Aminoasit yapı birimleri birbirlerine sırası ilgili genin DNA kodu tarafından belirlenen belirli dizilişlerde amin bağlarıyla bağlanırlar. Protein polimerleri, zincir üzerindeki monomerlerin bu dizilişleriyle eşsiz bir yapıdadırlar ve bu polimerleşme sürecinin özel şablonuyla önceden belirlenir. Bir hücrenin kuru kütlelerinin yüzde ellisi proteindir. Son yıllarda, araştırmacılar doğal proteinlere benzeyen çok çeşitli polipeptidler sentezlediler. Yapay polipeptidler genellikle aminoasit öncüllerden elde edilir [1].

Polisakkaritler, basit şekerlerden oluşmuş polimerlerdir. Polisakkaritlerin iki temel işlevi vardır. Bazıları nişasta gibi, hücre yaşamı için enerji deposudur diğerkleri ise selüloz gibi, canlı sistemlerde yapı malzemesi olarak görev yapar. Proteinlerden sonra, polisakkaritler en ayrıntılı ve çeşitli yapıya sahip biyopolimer grubu olarak kabul edilebilir. Bunun nedeni şeker monomerlerini bağlayan bağların şeker birimlerinde farklı yönelimlerde biçimlenebilmesidir. Biyolojik kaynaklı birçok polisakkaritte en az yirmi farklı şeker monomeri belirlenmiştir. Çoğu polisakkarit, dallanmış yapılar içerir ve diğerk moleküllerin eklenmesiyle kimyasal olarak değişikliğe uğramıştır. Monomerik ya da tekrarlanan birimler çoğunlukla birden fazla şeker molekülünden oluşur ve sonuç olarak oldukça karmaşık olabilirler. Polisakkaritlerin yinelenen birimleri topluluğu ve bağlantılı olduğu polimerleşme süreçleri bir şablona ya da genetik koda bağlı değildir ama organizmadaki enzimler tarafından belirlenirler [1].

Jel, çapraz bağlı uzun molekül zincirlerinin meydana getirdiği üç boyutlu ağ şeklinde bir polimerik yapıdır. İlk defa 1929 yılında Carothers, jelleşmenin polimer moleküllerinin üç boyutlu ve sıradan moleküllere göre sonsuz sayılabilecek büyük boyutlarda bir ağ yapısı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanması işleminin bir sonucu olduğunu ortaya çıkarmıştır. Polimer jeller iki bileşenden ibarettir; polimer ağları ve çözücü sıvı. Polimer ağı sıvıyı tutar ve dışarıya kaçmasını önler. Bir başka deyişle jelin polimer ağı, önemli bir miktar çözücü hapseden bir kap rolü oynar. Jel hem sıvı hem de katı benzeri özellikler gösterir. Çözücü sıvısı ile tamamen şişmiş bir jelin içindeki küçük moleküllerin difüzyon katsayılarının çok yüksek olması jelin sıvı özelliğine bir örnektir [2].

Jelin üç boyutlu ağı polimer yapısı içindeki zincirler, çözücü çeşidi ve diğer koşullara bağlı olarak, şişmek üzere birbirlerini itebilir ya da yoğun ve küçük bir hal almak üzere birbirlerini çekebilirler. Bu konuda ilk istatistik mekaniksel yaklaşım 1941 yılında Huggins ve 1942 de Flory tarafından yapılmıştır. 1973 yılında Tanaka, Hocker ve Benedek, dinamik ışık saçılma spektroskopisini kullanarak jel içindeki kolektif difüzyon hareketini gözlemlediler. Daha sonra yapılan çalışmalarda jellerde kritik bir geçiş noktasının bulunduğu tespit edildi. Jellerin faz geçişlerinin tüm doğal ve sentetik polimer jeller için evrensel olduğu bulundu [2].

Polimerlerin büyük bir çoğunluğu suda çözünmezler. Bununla birlikte oldukça küçük fakat son derece önemli bir polimer grubu suda çözünebilir yapıdadır. Hidrojeller de çapraz bağlı yapıda olan ve suda çözülebilen (şişebilen) ancak dağılmayan polimerlerdir. Hidrojeller nötr veya iyonik yapıda olabilirler. Jellerin ve özellikle hidrojellerin hacimsel ve termodinamik faz geçişleri uzun zamandır üzerinde çalışılan bir konudur [2].

Jelin şişmesi ve küçülmesi ile ilgili öncü rolü oynayan bir teori Tanaka ve Fillmore tarafından geliştirilmiştir. TF teorisi jelin sürekli bir yapı olarak göz önüne alındığı bir ortam içindeki polimer ağının bütünsel difüzyonu kavramına dayanmaktadır. TF teorisine göre τ , jel şişmesi ve küçülmesi için tipik zaman, R, jelin ebadı ve D_c , bütünsel difüzyon katsayısı olmak üzere; $\tau \approx R^2 D_c$ biçimindedir. TF üzerine bazı değiştirilmiş şişme ve kuruma teorileri geliştirilmiştir (örneğin Li ve Tanaka, 1990). Ancak bu teorilerde, şişmenin tipik zamanının jelin doğrusal ebadının karesi ve ortamın kooperatif difüzyon katsayısı ile ilişkili olması değişmez kalmıştır [2].

Termodinamik olarak jeller, çözücüyü yapısı içine alabilen fakat çözücü içinde çözünemeyen çapraz bağlı polimer ağlarıdır. Jelin denge durumunda içerdiği çözücü miktarı, sıcaklığa, polimer-çözücü etkileşmesine ve örgü içinde şişmeye karşı koyan elastik kuvvetlere bağlıdır [2].

Fiziksel bağlı jel ağları genel olarak tersinir sistemlerdir. Sıcaklık ve iyon katkısı gibi faktörler, sol ve jel durumları arasında tersinir bir dönüşüm meydana getirebilir. Bu jeller temel olarak bazı doğal organik moleküllerden yeri yarı sentetik selüloz türevlerinden oluşur. Uygun değişikliklere uğrayarak jeli oluşturacak polimer zincirleri, sol durumunda iken büyük çoğunlukla rastgele sarmallar (coil) olarak nitelendirilen polimer zincirleri halindedir. Bu tür geçişler, bir veya daha fazla zincirin, tek, çift ya da üçlü yapılar oluşturacak şekilde bükülerek helisleri ve bunların da bir araya gelerek kümeleri oluşturmalarıyla meydana gelir. Üç boyutlu jel örgüsü ise bu küme grupları arasında meydana gelen ve eklem bölgeleri veya çapraz bağlanma bölgeleri adı verilen ortaklaşa bağlanmaların sonucunda ortaya çıkar [2].

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda, biyolojik jel yapısı içersine küçük molekülü yapıların difüzyonu incelenmiş, difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Biyolojik malzeme olarak CaCl_2 tuzu içeren sulu çözelti içersinde hazırlanan iota-karagenan jeli kullanılmıştır. Önce bu yapı içersine küçük moleküllerin (floresans ajan) difüzyonu ardından da oluşan bu yeni yapıdan küçük moleküllerinin saf su içersine difüzyonu incelenmiştir. İlk aşamada küçük moleküllerle birlikte su da jel yapısının içersine girerek jelin şişmesine neden olmaktadır. Bu olayla eş zamanlı olarak yapılan spektroskopik ölçümlerde floresans şiddetinin zamanla arttığı, saçılan ışık şiddetinin de zamanla azaldığı gözlenmiştir. İki farklı difüzyon olayında da Fick yasasının geçerliliği araştırılmış ve difüzyon katsayılarının sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Jellerin şişme mekanizmaları için saçılan ışık şiddeti değerleriyle Li-Tanaka modeli kullanılmış ve bu model yardımıyla jel için bütünsel difüzyon katsayıları da hesaplanmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Difüzyon Mekanizması

Difüzyon, gelişigüzel (rastgele) moleküler hareketler sonucu maddenin içinde bulunduğu sistemin bir yerinden diğerine iletilmesi sürecidir. Difüzyon örneğin, alt kısmı tamamen iyot çözeltisiyle doldurulmuş uzun silindirik bir kabın, üstüne iç akımları önlemek için yavaşça su konulmasıyla oluşturulmuş karışımın incelenmesi deneyiyle tarif edilebilir. İlk önce boyalı kısım temiz kısımdan kesin bir sınırla ayrılmış gibi gözüktür. Sonra temiz kısım renklenmeye başlar, renk üst kısımlara gittikçe açıklanmaktadır ve en üst kısım çok az renklenmiştir. Yeterli zaman geçtikten sonra tüm çözelti özdeş renkte görünmektedir. Bu deneyden açıkça iyot moleküllerinin herhangi bir iç akım olmaksızın kabın alt kısımlarından üst kısımlara doğru iletildiği anlaşılmaktadır. Bu durumda iyodun suyun içine difüzlendiği (iletildiği) söylenir.

Eğer bir şekilde iyot moleküllerini izleme imkanımız olsaydı her molekülün gelişigüzel hareket ettiği görülürdü. Seyrek bir çözeltide her iyot molekülü nadiren karşılaştığı diğer moleküllerden bağımsız olarak hareket eder ve her biri çözücü molekülleriyle çarpışmalar gerçekleştirir. Bu çarpışmalar sonucunda moleküller, herhangi bir seçilmiş yön olmaksızın bazen derişimin yüksek olduğu bazen de alçak olduğu bölgelere doğru hareket ederler. Tek bir parçacığın hareketi “rastgele hareket” bakış açısıyla tarif edilebilir ve molekülün verilen bir sürede kat ettiği mesafenin kare ortalaması hesap edilebilirken bu sürede hangi yönde ilerlediği söylenemez.

Moleküllerin rastgele hareketi bakış açısı, moleküler hareketin yine de çok yoğun ortamdan az yoğun ortama doğru gerçekleştiği gözlemiyle uyum içersinde olmalıdır. Çözeltinin içinde yatay bir bölgeyi ve biri bu bölgenin biraz üstüne diğeri de biraz altında ince ve birbirine eşit iki hacim elemanını göz önüne alalım. Verilen bir sürede

herhangi bir iyot molekülünün hangi yöne doğru hareket edeceğini söyleyememize rağmen, ortalama olarak, alttaki hacim elemanında bulunan moleküllerin belirli bir oranı yukarıdaki bölgeye, ve üstteki hacim elemanındakilerin de aynı oranı alttaki bölgeye geçecektir. Böylece, sadece alttaki iyot moleküllerinin sayısının üsttekilerden fazla olması gerçeği moleküllerin rastgele hareketi sonucu net hareketin yukarı doğru olacağı sonucunu doğurur [3].

Madde içinde gerçekleşen ısı iletimi de moleküllerin gelişigüzel hareketleri sonucu oluşmaktadır ve bu iki süreç arasında açık bir benzerlik bulunmaktadır. Bu benzerliği ilk fark eden ve birkaç yıl önce Fourier tarafından keşfedilen ısı iletimi iletim denklemini temel kabul ederek difüzyon sürecini nicel bir temelde açıklayan kişi Fick'tir. Eş yönlü (izotropik) malzemelerdeki difüzyonun matematiksel kuramı, birim alandan iletilen maddenin iletim hızının, bu bölgeye dik yöndeki derişim gradiyentine orantılı olduğu temeline dayanmaktadır. Bu ifade,

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

eşitliğiyle gösterilebilir. Burada F birim alandaki iletim hızını, C iletilen maddenin derişimini, x iletim bölgesine dik yöndeki uzay koordinatını göstermektedir ve D difüzyon katsayısı olarak adlandırılır. Örneğin seyreltik çözeltilerde difüzyon gibi bazı durumlarda D sabit kabul edilebilirken, yüksek polimerik malzemelere difüzyon gibi bazı durumlarda ise derişime bağıllık gösterebilir. Eğer iletilen malzeme miktarı F ve derişim C, madde miktarı için aynı birimlerde ifade edilirse, (2.1) eşitliğine göre D bu birimden bağımsız olup $\text{uzunluk}^2 \text{ zaman}^{-1}$ boyutunda olur. Eşitlik (2.1) deki eksi işareti difüzyonun, derişimin artan yönüne zıt yönde gerçekleşmesinin sonucudur.

Şunu belirtmek gerekir ki eşitlik (2.1) de belirtilen matematiksel ifade, sadece yapısı ve difüzyon özellikleri belli bir nokta civarında tüm yönler boyunca aynı olan eş yönlü ortamlar için geçerlidir. Bu simetriden dolayı herhangi bir noktadaki iletilen madde akışı sabit derişim yüzeyinden noktaya çizilen doğruluğa dik olarak yönelmiştir [3].

Eşitlik (2.1), ayrıntıları bu çalışmanın kapsamı dışında olan basit geometrik işlemler kullanılarak farklı bir ifadeye dönüştürülebilir. Bu ifade difüzyonun diferansiyel denklemi olarak adlandırılır ve eğer difüzyon tek yönde (x ekseni) gerçekleşiyorsa şu şekilde ifade edilir,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.1) ve (2.2) sırasıyla Fick'in birinci ve ikinci yasası olarak adlandırılır. D difüzyon katsayısının, madde içinde farklı noktalarda farklı özellikler göstermesi durumunda üç boyutta bu eşitlik

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad} C) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilmelidir. D difüzyon katsayısı sabit olduğu durumda ise (2.2) eşitliğine özdeş olarak,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (2.4)$$

eşitliğine ulaşılır. Bu son elde edilen özellikle bizim deney koşullarımıza uygun olan silindirik simetriye uygun denklemi kurmada kolaylık sağlar. Tek yapılması gereken laplasyen işlemcisini silindirik koordinatlarda yazmaktır. Yani,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (2.5)$$

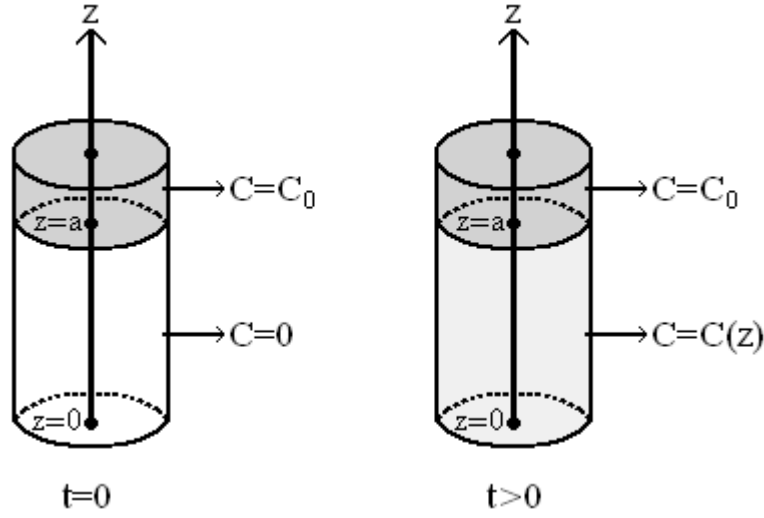
ifadesi elde edilir [3]. Difüzyonun matematiğinin bundan sonraki kısmı çalışılan sistemin geometrisine ve sınır ve başlangıç koşullarına göre bu diferansiyel denklemin çözümüdür.

Bizim deneysel çalışmamızda difüzyon bir boyutta gerçekleşmektedir (z ekseni) ve uygun sınır koşulları aşağıdaki gibidir;

$$t = 0 \rightarrow 0 < z < a, C = 0 \quad (2.5.a)$$

$$t \geq 0 \rightarrow z = a, C = C_0 \quad (2.5.b)$$

Bu koşullar başlangıç anında, a, içine madde girişinin yapıldığı silindirin yüksekliği olmak üzere, $0 < z < a$ aralığında maddenin olmadığı ve hem başlangıç anında hem de tüm süreç boyunca $z = a$ konumunun sabit C_0 derişiminde tutulduğunu göstermektedir. Şekil 2.1 de bu durum gösterilmiştir.



Şekil 2.1: $t = 0$ ve $t > 0$ zamanlarında difüzyonun gerçekleştiği sistemin durumu.

Bu koşullar altında küçük zaman aralığında a yükseklikli silindirin içine iletilen madde miktarı için

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{a^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \quad (2.6)$$

eşitliği yazılabilir [3]. Burada M_t , t anında, M_∞ , denge anında sisteme iletilen madde miktarlarıdır. Tüm bu koşullar altında silindir sistem içersine iletilen madde miktarı için küçük zamanlarda kullanılacak olan eşitlik (2.6) bizim, deneysel olayı açıklamak için kabul ettiğimiz difüzyon mekanizmasının temelidir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen difüzyon katsayıları ve eşitlik 2.7 de verilen Arrhenius denklemi kullanılarak difüzyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir [4].

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.7)$$

2.2. Floresans Teknik

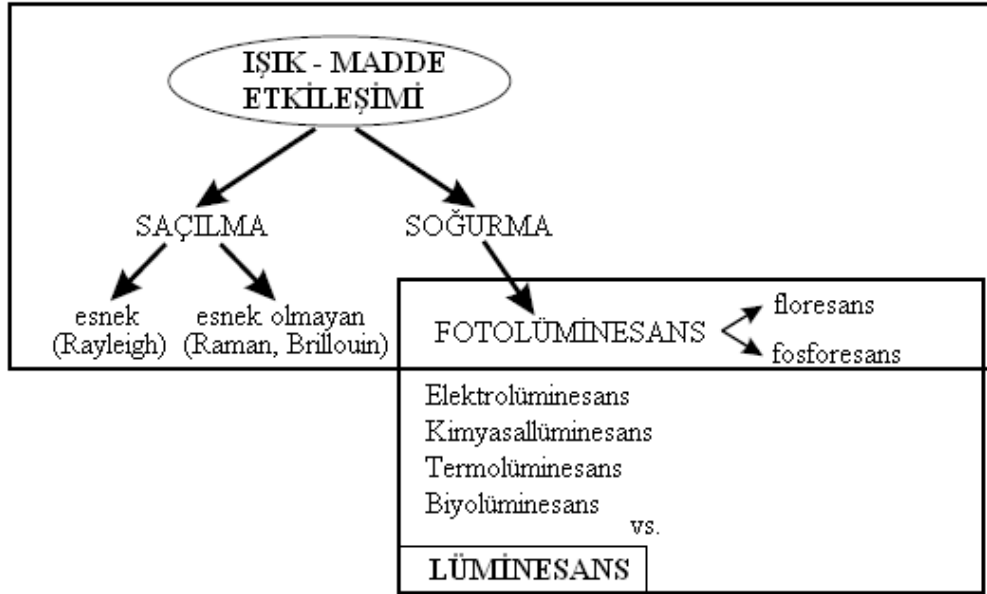
Lüminesans elektronik olarak uyarılmış maddelerden mor ötesi (UV), görünür bölge ve kızıl ötesi (IR) ışık yayılımı olayıdır [5]. Maddenin uyarılma şekline göre lüminesansın farklı çeşitleri bulunmaktadır. Örneğin ışıkla uyarma (photoluminescence), iyonize edici radyasyonla uyarma (radioluminescence), elektrik alanla uyarma (electroluminescence), ısıtarak uyarma (thermoluminescence), vb. lüminesans şekilleri bulunmaktadır. Işıklı uyarma gerçekleştiğinden sonra, maddenin ışık yayınlanması ayrıntıları ilerde incelenecek olan üç farklı yayılım şekline neden olabilir. Bunlardan ilki bu deneysel çalışmanın da temeli olan floresans, ikincisi gecikmiş floresans, üçüncüsü ise fosforesanstır [5].

Floresansın, malzemelerin veya canlı sistemlerin yapısal ve dinamik özelliklerini incelemede başarılı bir yöntem olarak kullanılması, florometrik tekniklerin yüksek duyarlılığı, yayılım yapan molekülün floresans özelliklerinin yakın çevresine bağımlılığı ve bunun zamansal ve konumsal bilgi sağlayabilirliğinin bir sonucudur. Bu nedenle floresans özellik gösteren malzemeler (florofor), fotokimyasal, biyokimyasal ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde sıkça ajan (probe) olarak kullanılmaktadır. Yapısal olarak kendiliğinden floresans özellik gösteren floroforlar olduğu gibi, malzemelere dıştan kovalent bağlarla bağlanan veya sadece eşlik eden ajanlarla florofor özellikler de kazandırılabilir [5]. Bu incelenen sistemin ve incelenmek istenen özelliğın yapısına göre araştırmacılar tarafından belirlenmektedir.

Floresansın keşfi 1565 yılında “lingum nephriticum” malzemesini inceleyen Bolonyalı fizikçi N. Mondares tarafından yapılmıştır. Aradan geçen uzun zamandan sonra 1842-1853 yılları arasında Becquerel ve Stokes gerçekleşen olayın fiziğini anlamak konusunda önemli atılımlar gerçekleştirmiştir. Yayınladığı bir makalesinde Stokes, malzeme tarafından yayınlanan ışığın soğurulan ışıktan daha yüksek dalgaboyuna sahip olduğu gözlemine ortaya koymuştur. Bu belirleme daha sonra Stokes yasası olarak adlandırıldı [5]. Günümüzde, 1935 yılında Jablonski tarafından bulunan şema yardımıyla, öncesinde ve sonrasında yapılan ayrıntılı çalışmalar

sayesinde, bu olayın kuantum mekaniksel temeller doğrultusunda tam olarak anlaşılması sağlanmıştır.

Doğada ışık ile maddenin etkileştiği iki süreç vardır. Bunlardan biri ışığın madde tarafından soğurulması diğeri de saçılmasıdır. Şekil 2.2 de bu durum şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Işık ile maddenin etkileşim yolları.

Elektronik geçiş bir elektronun, ışık soğurarak taban durumdaki bir molekülün bir orbitalinden boş bir orbitale yükseltilmesi olayıdır. Bu durumdaki moleküle uyarılmış durumda denir.

Bir σ orbitali, iki atomik s orbitalinden, bir s bir p atomik orbitalinden ya da aynı doğrultu üzerinde olan iki p orbitalinden oluşabilir. Bu şekilde oluşturulan bağ σ bağı olarak adlandırılır. Bir π orbitali ise yanal olarak üst üste binmiş iki p orbitalinden oluşmuştur ve oluşan bağ da π bağıdır. Uygun enerjideki bir foton soğurumu örneğin π elektronlarından birini π^* olarak isimlendirilen bir anti-bağ orbitaline yükseltebilir. Bu geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ olarak isimlendirilir.

Bir molekül aynı zamanda oksijen ve azot gibi atomlarında konumlanan ve bağ yapmamış elektronlara da sahip olabilir. Buna karşılık gelen orbitaller n orbitalleri olarak adlandırılır. Bağ yapmamış bir elektronun bir anti-bağ orbitaline yükseltilmesi

mümkündür ve bu duruma karşılık gelen süreç $n \rightarrow \pi^*$ olarak gösterilir. Elektronik geçiş enerjileri genellikle aşağıdaki sıradadır.

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^* \quad (2.8)$$

Soğurma ve floresans spektroskopisinde iki tip önemli orbital göz önüne alınır: dolu moleküler orbitallerin en yükseği (HOMO) ve boş moleküler orbitallerin en düşüğü (LUMO).

Taban durumdaki bir molekülün bir orbitalinde bulunan farklı spin yönelimlerine sahip iki elektrondan biri, yüksek enerjili orbitallerden birine yükseltildiğinde ilke olarak spin yöneliminde bir değişiklik olmaz ve bu sayede toplam spin kuantum sayısı sifıra eşit kalır. Uyarılmış ve taban durumların ikisinin de çeşitliliği 1 olduğu için bunlar tekli (singlet) durumlar olarak adlandırılır ve S_0, S_1, S_2, \dots simgeleriyle gösterilir. Bu duruma karşılık gelen geçiş tekli-tekli geçişi olarak adlandırılır. Tekli durumdaki bir molekül yükseltilmiş elektronun spin yönelimini değiştirdiği bir dönüşüme maruz kalabilir. Bu durumda paralel spinli iki elektron olduğundan toplam spin kuantum sayısı 1 ve çeşitlilik 3 tür. Böyle bir durum üçlü (triplet) durum olarak adlandırılır çünkü aynı enerjiye 3 farklı durum karşılık gelmektedir. Hund kuralına göre aynı biçime sahip üçlü durum tekli duruma göre daha düşük enerjiye sahiptir [5].

Deneysel olarak herhangi bir λ dalgaboyunda herhangi bir ortamın ışık soğurum verimliliği soğuruculuk $A(\lambda)$ veya geçirgenlik $T(\lambda)$ olarak tespit edilmektedir. Bunlar

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda) \quad (2.9)$$

eşitliğiyle tanımlanırlar. Burada I_λ^0 ve I_λ sırasıyla ortama giren ve çıkan ışık şiddetlerini gösterir.

Çoğu durumda herhangi bir örneğin soğuruculuğu aşağıdaki gibi verilen Beer-Lambert yasasına uyar.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda)cl \quad (2.10)$$

Burada $\varepsilon(\lambda)$ molar soğurma katsayısı ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c derişim (L) ve l ise soğurumun gerçekleştiği mesafedir (soğurucu ortamın kalınlığı, cm). Molar soğurma katsayısı çözelti içindeki bir molekülün ışık soğurabilme özelliğinin bir göstergesidir.

Bazı sistemler ve soğurucu ortamlar, soğuruculuğun derişime doğrusal olarak bağımlı olduğu Beer-Lambert yasasından sapmalar gösterebilir. Bunun temel iki nedeni, yüksek derişimlerde kümeleşmelerin oluşması ve ortamda diğer soğurucu malzemelerin varlığı olabilir [5].

Soğurum geçişleri için iki temel seçim ilkesi bulunmaktadır.

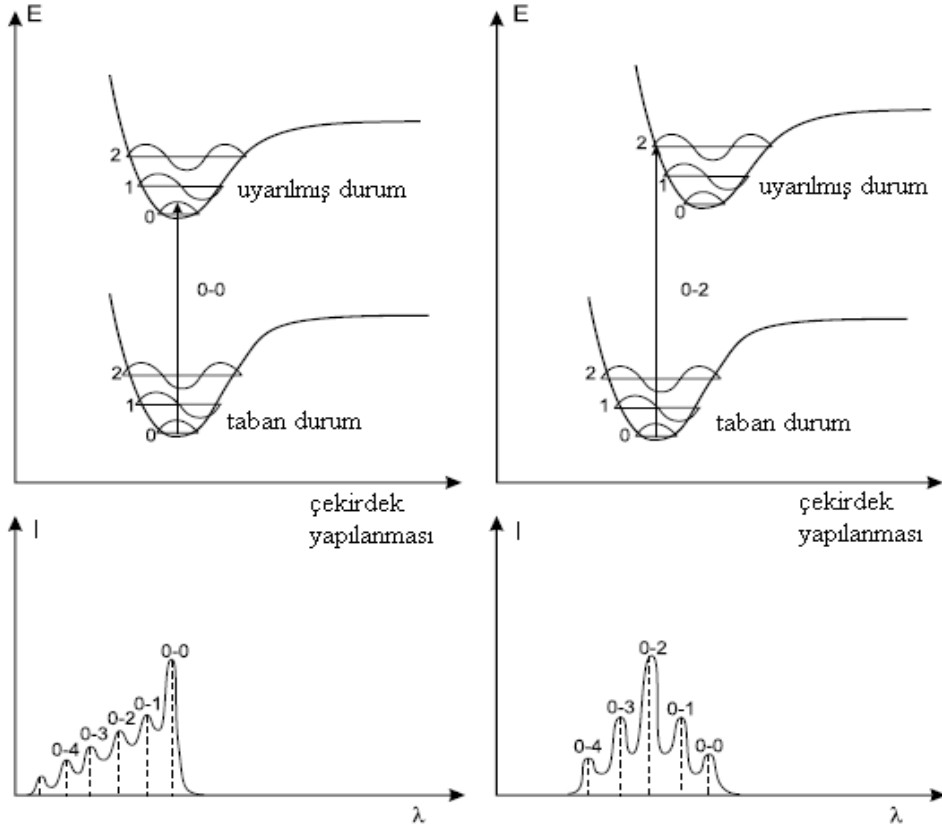
Spin Yasaklı Geçişler: Farklı çeşitliliğe sahip durumlar arası geçişler yasaktır yani, tekli-tekli ve üçlü-üçlü geçişler izinli fakat tekli-üçlü ve üçlü-tekli geçişler yasaktır. Ama her zaman spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle farklı çeşitliliğe sahip durumların dalga fonksiyonları arasında zayıf bir etkileşme bulunur. Sonuç olarak tekli (yada üçlü) durum dalga fonksiyonu az bir oranda üçlü (tekli) durum dalga fonksiyonu içerir. Bu üçlü durumdan tekli duruma ya da tersine geçişlerin küçük fakat ihmal edilemez bir yoğunluğunun oluşmasına neden olur.

Simetri Yasaklı Geçişler: Bir geçiş simetri ilkesine aykırılığı nedeniyle yasaklı olabilir. Ama şunu da önemle belirtmek gerekir ki moleküler titreşimlerin varlığı mükemmel simetriden sapmalar oluşturarak simetri yasaklı geçişlerin gözlenmesine neden olabilir. Bu geçişlerin molar soğurum katsayıları çok küçüktür ve buna karşılık gelen soğurum bantları iyi tanımlanmış titreşim seviyelerini oluşturur [5].

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre elektronların hareketleri çekirdek hareketlerine göre (moleküler titreşim) çok daha çabuk gerçekleşmektedir. Elektronun, uyarım yoluyla bir moleküler anti-bağ orbitaline yükseltilmesi 10^{-15} s gibi çekirdeklerin titreşimsel hareketlerine oranla ($10^{-10} - 10^{-12}$ s) çok kısa bir zamanda gerçekleşir. Bu gözlem Frank-Condon ilkesinin temelidir: bir elektronik geçiş, kuvvetle muhtemel çekirdeğin moleküler oluşum içindeki konumunu ve çevresini değiştirmeden gerçekleşir. Potansiyel enerji eğrilerinin çekirdeklerin yapılanmalarına bağlı olarak Morse fonksiyonu olarak çizildiği şekil 2.3 deki enerji çizgesinde de gösterildiği gibi

sonuçta oluşan durum Frank-Condon durumu ve geçiş de dikey geçiş olarak adlandırılır.

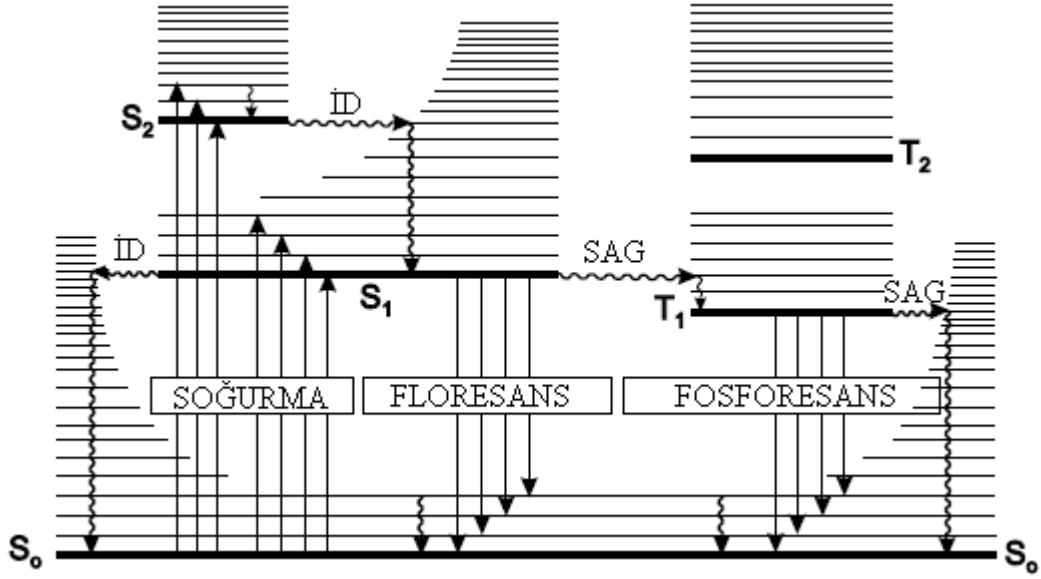
Oda sıcaklığında (Boltzmann ilkesine göre), moleküllerin çoğu taban durumun en alt titreşim seviyesinde bulunur. 0-0 geçişi olarak adlandırılan saf elektronik geçişlere ek olarak yoğunlukları potansiyel enerji eğrilerinin göreceli konumlarına ve şekillerine bağlı olarak belirlenen birçok titreşimsel geçiş vardır (şekil 2.3).



Şekil 2.3: Çekirdek konumlarına göre elektronik geçişler.

Belirli bir ortama yerleştirilmiş bir kromoforun soğurma spektrumundaki bantların genişliği iki etkinin sonucudur: türdeş ve türdeş olmayan genişleme. Türdeş genişleme her elektronik durumdaki bir dizi sürekli titreşim seviyesinin varlığının sonucudur. Türdeş olmayan genişleme ise kromoforu saran çözücü kabuğunun yapısından kaynaklanan salınımlardır. Bu çeşit genişleme floresans yayılım spektrumunda da genişlemeye neden olur.

Jablonski çizelgesi mümkün, foton soğurma, iç dönüşüm (İD), floresans, sistemler arası geçiş (SAG), fosforesans, gecikmiş floresans ve üçlü-üçlü geçişleri gibi süreçleri basit bir şekilde göstermek için oldukça kullanışlıdır (şekil 2.4).



Şekil 2.4: Jablonski çizelgesi.

Tekli elektronik durumlar S_0, S_1, S_2, \dots ve üçlü elektronik durumlar da T_0, T_1, T_2, \dots simgeleriyle ifade edilir. Her elektronik duruma eşlik eden bir dizi titreşim seviyesi bulunmaktadır.

Soğuruma karşılık gelen dikey çizgiler S_0 seviyesinin en düşük (0) titreşim seviyesinden başlamaktadır çünkü oda sıcaklığında moleküllerin çoğu bu seviyededir. Bir foton soğurumu molekülü S_1, S_2 seviyelerinin herhangi bir titreşim seviyesine çıkarabilir [5].

İç dönüşüm aynı spin çeşitliliğine sahip iki elektronik durum arasında gerçekleşen ışısız geçiştir. Çözeltide bu süreci, son elektronik durumun en düşük titreşimsel seviyesine doğru gerçekleşen titreşimsel durulma takip eder. Fazlalık titreşim enerjisi, uyarılmış durumdaki molekülün çevresindeki çözücü molekülleriyle yaptığı çarpışmalar sonucu çözeltiye aktarılır.

Bir molekül birinci uyarılmış durumun yüksek titreşim seviyelerinden birine uyarıldığı zaman, titreşimsel durulma (eğer tekli durum birinciden daha yüksekse, iç dönüşüm), uyarılmış molekülü $10^{-13} - 10^{-11}$ s gibi bir zamanda S_1 seviyesinin 0 titreşim seviyesine döndürür. S_1 seviyesinden, S_0 seviyesine gerçekleşen iç dönüşüm de mümkündür fakat S_2 den S_1 seviyesine gerçekleşene göre enerji farkının büyüklüğü dolayısıyla daha düşük olasılıktadır.

$S_1 \rightarrow S_0$ geçişinden kaynaklanan foton yayını olayı floresans olarak adlandırılır. Şu nokta önemle belirtilmelidir ki birkaç istisna dışında floresans yayını S_1 den kaynaklandığı için tipik özellikleri uyarım dalgaboyundan bağımsızdır.

0-0 geçişi genellikle soğurum ve floresans için aynıdır. Ama floresans spektrumu soğurum spektrumuna göre uyarılmış durumda gerçekleşen titreşimsel enerji kaybı nedeniyle daha yüksek dalgaboyuna kaymıştır. Stokes yasasına göre floresans yayını dalgaboyu her zaman soğurumdan daha yüksek değerde olmalıdır. Bununla birlikte çoğu durumda, soğurum spektrumu floresans spektrumuyla kısmen üst üste gelmektedir, yani yayınlanan ışığın bir kısmı soğurulan ışıktan daha küçük dalgaboylarına kaymıştır. Bu durum enerji korunumu yasasına aykırı gibi gözükabilir. Ama bu enerji açığı ilk kez Einstein tarafından gösterildiği gibi oda sıcaklığında bir miktar molekülün taban ve uyarılmış durumdaki 0 titreşim seviyesinin daha üstünde bulunabilmesi gerçeğiyle kapatılabilmektedir. Stokes yasasından gerçekleşen bu sapmalar düşük sıcaklıklarda kaybolabilir.

Şu nokta belirtilmelidir ki bir fotonun yayınlanması soğurulması kadar hızlı gerçekleşebilir ($\approx 10^{-15}$ s). Ama uyarılmış moleküller bir foton yayınlamadan ya da diğer ışımasız durulma süreçlerinden birine maruz kalmadan önce zamanlarının bir bölümünü (ortama ve moleküle bağlı olarak $\approx 10^{-11} - 10^{-10}$ s) S_1 durumunda geçirebilir. Böylece çok küçük bir ışık atmasıyla belli sayıda molekülün uyarımından sonra, floresans şiddeti, S_1 uyarılmış durumundaki moleküllerin ortalama ömrünü gösteren bir zaman ölçeğinde üstel olarak azalır.

Sistemler arası geçiş farklı çeşitliliğe sahip iki elektronik seviyenin eşdeğer enerjili titreşim seviyeleri arasında gerçekleşen ışımasız geçiştir. Bu işlem S_1 seviyesinden gerçekleşen diğer durulma işlemleriyle (floresans ve $S_1 \rightarrow S_0$ iç dönüşümü) boy ölçüşebilecek hızlarda ($10^{-7} - 10^9$ s) gerçekleşebilir.

Farklı çeşitliliklere sahip durumlar arası geçişler ilke olarak yasaktır fakat spin-yörünge etkileşmesi bu durumu mümkün kalacak büyüklükte olabilir.

Oda sıcaklığındaki bir çözeltide, T_1 seviyesinden gerçekleşen ışımasız durulmalar fosforesans olarak adlandırılan ışımalı geçişe göre çok daha baskındır. Aslında

$T_1 \rightarrow S_0$ geçişi yasaklıdır ve bu nedenle ışımali geçiş hız sabiti oldukça düşüktür. Böyle yavaş bir işlem süresince çözücü molekülleriyle birçok sayıda gerçekleşen çarpışmalar sistemler arası geçiş ve titreşimsel durulmayı tercih nedeni haline getirir.

Bunun tersine, düşük sıcaklıklarda ya da katı ortamlarda fosforesans gözlemlenebilir. Bu koşullar altında üçlü durum ömrü saniye, dakika ve hatta daha fazla ölçekle olup fosforesansın gözlenebilmesini sağlar.

Fosforesans spektrumu, T_1 seviyesinin en düşük titreşim seviyesi S_1 in en düşük seviyesine göre daha aşağıda kaldığı için floresans spektrumuna göre daha yüksek dalgalıboylarına gözlenir [5]. Tablo 2.1 de farklı süreçlerin gerçekleşmesi için gerekli süreler verilmiştir.

Tablo 2.1: Çeşitli elektronik geçişler ve süreleri.

Süreç	Zaman (s)
Soğurum	10^{-15}
Titreşimsel durulma	$10^{-12} - 10^{-10}$
S_1 durumunun ömrü (floresans)	$10^{-10} - 10^{-7}$
Sistemler arası geçiş	$10^{-10} - 10^{-8}$
İç dönüşüm	$10^{-11} - 10^{-9}$
T_1 durumunun ömrü (fosforesans)	$10^{-6} - 1$

Genellikle floresans teknikle araştırma yapan bir deneyci hem uyarım hem de yayınım spektrumunu kaydetmek ister. Yayınım spektrumu, sabit tek bir uyarım dalgalıboylunda ölçülen, yayınımın dalgalıboyluna göre dağılımıdır. Tersine bir uyarım spektrumu, sabit tek bir dalgalıboylunda yayınımın, uyarım dalgalıboyluna bağlı olarak şiddetini göstermektedir.

İdeal bir spektrometre için, direkt olarak kaydedilmiş bir yayınım spektrumu, genişliği aletin çeşitli özelliklerine bağlı olarak belirlenmiş bir dalgalıboylu aralığında, her bir dalgalıboylunda yayınlanan foton akısını gösterir. Benzer olarak uyarım spektrumu, her farklı uyarım dalgalıboylunda elde edilen görelî kuantum verimlerini temsil etmektedir. Çoğu florofor için kuantum verimleri ve yayınım spektrumları uyarım dalgalıboylundan bağımsızdır. Bu yüzden bir floroforun uyarım spektrumu

genellikle soğurum spektrumuyla çakışık görünümündedir. Ama ideal koşullar altında dahi bu tip bir benzerlik, tek tip floroforun varlığını ve örneğin malzemenin ışığa, yüksek optik yoğunluğu nedeniyle doğrusal olmayan tepkisi gibi diğer karmaşık etkenlerin bulunmamasını zorunlu kılmaktadır [6].

2.3 Şişme Mekanizması

Jeller, genelde yapılarında, az miktarda ağ yapıyı oluşturan polimerlerden ve büyük miktarlarda çözücünden oluşmaktadır. Bu nedenle polimerik jellerin dinamiği tartışılacağı zaman bu, polimer çözeltisinin dinamiği ile uğraşılması anlamına gelmektedir.

Jellerin göze çarpan en büyük özellikleri onların şişmeleridir. Kendilerini çevreleyen dış şartlara bağlı olarak bir jel, termodinamik dengeye ulaşıncaya kadar çözücü soğurarak şişer veya çözücüyü iterek büzülür. Bu termodinamik denge, şişme dengesi olarak adlandırılır. Şişme dengesi jel ile çözücü arasındaki etkileşme ile tanımlanır ve sıcaklık, çözücü bileşimi gibi dış şartlara bağlıdır. Polimerik ağ ve çözücüyü bağlı olarak jeller hacim faz geçişi yapabilirler. Küçük moleküler maddeler gibi polimerler de bütün çözücülerde şişmezler. Polimerler termodinamik olarak iyi çözücüde çabuk şişerken, kötü çözücü olarak adlandırılan ve termodinamik olarak zayıf çözücülerde şişmezler veya çok yavaş şişerler. Çözücünün polimer şişme işlemine etkisine onun termodinamik ve kinetik özelliklerine bakılarak karar verilir. Kimyasal bileşimleri benzer olan maddeler birbiri içinde iyi şişerler, kimyasal bileşimleri farklı iseler şişme olmaz.

Li ve Tanaka şişen ya da büzülen disk şeklindeki bir jelin veya polimer ağının kinetiğini aşağıdaki ifade ile önermiştir.

$$\frac{W_t}{W_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-t/\tau_n} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte W_t ve W_∞ herhangi bir t anında ve denge durumunda şişme miktarlarını temsil etmektedir. W_t , $t = 0$ ve t anındaki jelin hacim farkı olarak düşünülebilir. Jel tamamen şiştikten sonra, ağ içindeki herhangi bir noktanın yer değiştirme vektörünün

her bir bileşeni denge durumunda τ_n ile üstel olarak azalır. Şişme zaman sabiti, τ_n zamandan bağımsızdır. B_n , makaslama modülü ile boyuna osmotik modülünün birbirine oranı olarak tanımlanan ($R = \mu/M$) R'nin bir fonksiyonu olarak eşitlik (2.12) da verilmiştir.

$$B_n = \frac{2(3-4R)}{\alpha_n^2 - (4R-1)(3-4R)} \quad (2.12)$$

α_n ise R'nin bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$R = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right) \quad (2.13)$$

J_0 ve J_1 Bessel fonksiyonlarıdır. Şişme zaman sabiti, τ_n disk şeklindeki jelin yüzeyindeki bütünsel difüzyon katsayısı, D_c ile ters orantılıdır.

$$\tau_n = \frac{3a^2}{D_c \alpha_n^2} \quad (2.14)$$

Burada a şişme dengesine ulaşmış jelin kalınlığının yarısı olup deneysel olarak saptanan bir büyüklüktür.

Şişme ve büzülme kinetiğini tanımlayan Li-Tanaka denklemindeki seri yakınsak bir seri olup şişme işleminin son aşamasına denk gelen büyük t zamanlarında serinin ilk terimi baskın olmaktadır. Eğer $n \gg 1$ ise, α_n artacak ve τ_n hızlı bir şekilde azalacaktır. Bu nedenle, çok büyük t değerlerinde veya τ_n 'nin ilk terimi diğer τ_n terimlerinden çok büyük ise, seri içerisindeki $n \geq 2$ olan tüm terimler ihmal edilebilir. Böylece şişme ve büzülme kinetiği birinci dereceden kinetik olarak ifade edilir. Bu durumda Li-Tanaka denklemi tekrar yazılırsa elde edilen ifade eşitlik (2.15) ile verilmektedir.

$$\frac{W_t}{W_\infty} = 1 - B_1 e^{-t/\tau_1} \quad (2.15)$$

Bu eşitlik bize B_1 ve şişme zaman sabiti τ_1 'nin bulunmasının sağlarken aynı zamanda jellerde şişme ve büzülme kinetiğinin birinci dereceden bir kinetik ile tasvir edileceğini göstermektedir. Şişme olayında sistemi karakterize eden şişme zaman sabiti, τ_1 ve bütünsel difüzyon katsayısı, D_c 'yi hesaplamak için jellerde şişme ve büzülme kinetiğini tasvir eden ve eşitlik (2.15) ile verilen Li-Tanaka denklemi kullanılmaktadır. Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu eşitlik (2.16) ile gösterilmektedir [7].

$$\ln\left(1 - \frac{W_t}{W_\infty}\right) = \ln B_1 - \frac{t}{\tau_1} \quad (2.16)$$

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Karagenan

Karagenan terimi, kuzey İrlanda'da küçük bir sahil kasabası olan Carrageen'den gelmektedir. Yıllar önce bu kasabada ev hanımları jöle ve puding yapmak için deniz yosunlarını kaynatırlardı. Deniz yosunlarının sistematik olarak ilk kullanımı bu şekilde başlamıştır.

Karagenan, ilk adıyla karagenin, 1862 yılında İngiliz eczacı Stanford tarafından keşfedildi. Stanford karagenanı "Chondrus Crispus" yosunundan elde etmişti. İsim sonraları polisakkaritlerle uyumlu olması için "-an" eki eklenerek karagenan olarak değiştirildi. Modern karagenan endüstrisi, karagenanın sütlü çikolatadaki kakao çözültüsü için ideal bir dengeleyici olduğunun bulunmasıyla, 1940'lı yıllardan itibaren gelişmeye başladı.

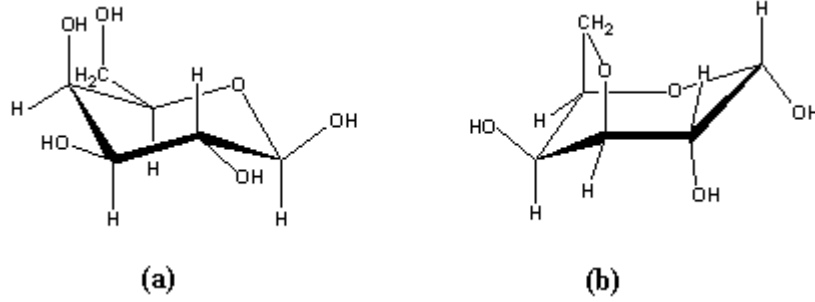
Karagenan, ticari önemi olan, hidrofilik ve koloidal yapıya sahip bir malzemedir. Bir çok kırmızı deniz yosununda (Rhodophyta), yapısal malzeme olarak, selülozun kara bitkilerinde yaptığına benzer bir görev yapmaktadır [8].

Kimyasal yapılarına ve özelliklerine ve dolayısıyla kullanım alanlarındaki farklılıklarına bağlı olarak, farklı tip karagenanlar vardır. Ticari öneme sahip karagenanlar, iota, kappa ve lambda olarak adlandırılır. Kullanım alanları, katı çözültüler ya da jeller oluşturabilme özelliklerine bağlı olarak belirlenir [9].

3.1.1 Kimyasal Yapı ve Özellikler

Karagenan, polisakkarit ailesinin karmaşık bir üyesidir. Doğrusal bir polimerdir ve yaklaşık 25.000 galaktoz türevinin uç uça, açık olmayan fakat son derece düzenli bir şekilde dizilmesiyle oluşmuştur [10]. Üç temel çeşit karagenan vardır, kappa, lambda ve iota ve hepsi farklı jel özelliklerine sahiptir. Karagenanlarda tekrar eden temel

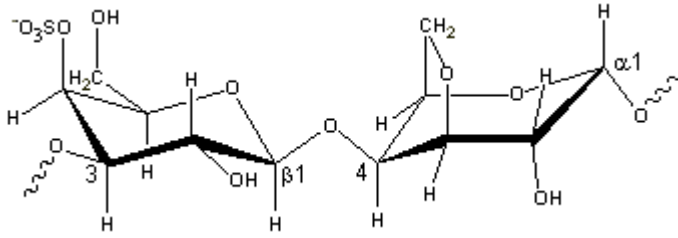
yapı galaktozdur (Şekil 3.1.a). Karagenanların birbirinden farklılık göstermesinin nedeni, içerdikleri 3,6 anhidro-D-galaktoz (şekil 3.1.b) miktarı ve ester sülfat gruplarının sayısı ve konumudur. Buna göre farklı tip karagenanların kimyasal yapı ve formülleri şöyle gösterilebilir.



Şekil 3.1: (a) D-galaktoz (b) 3,6 anhidro-D-galaktoz.

Kappa karagenan (Şekil 3.2):

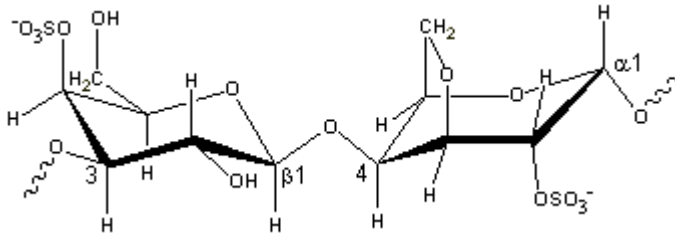
-(1 → 3)-β -D-galaktoz-4-sülfat-(1 → 4)-3,6 anhidro-α -D-galaktoz-(1 → 3)-



Şekil 3.2: Kappa karagenan.

Iota karagenan (Şekil 3.3):

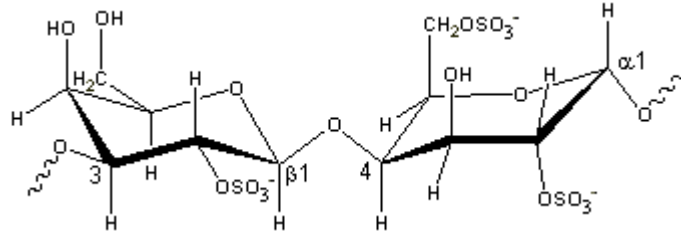
-(1 → 3)-β -D-galaktoz-4-sülfat-(1 → 4)-3,6 anhidro-α -D-galaktoz-2-sülfat(1 → 3)-



Şekil 3.3: Iota karagenan.

Lambda karagenan (Şekil 3.4):

-(1 →3)-β -D-galaktoz-2-sülfat-(1 →4)- α -D-galaktoz-2,6-disülfat(1 →3)-



Şekil 3.4: Lambda karagenan.

Karagenanların kimyasal aktifliği temel olarak içerdikleri ester sülfat gruplarının güçlü iyonik yapıya sahip olmasından kaynaklanır. Karagenan genellikle sodyum, kalsiyum, potasyum ya da bunların karışımının tuzu şeklinde kullanılır.

Karagenanların çok çeşitli uygulamalardaki işlevselliği, onların temelde reolojik özelliklerinden ileri gelmektedir. Karagenan, suda çözünebilir ve doğrusal bir polimer olması nedeniyle son derece ağdalı sulu çözeltiler oluşturur. Bu, temelde onların dallanmamış doğrusal dev moleküler yapılarına ve polielektrolitik doğalarına bağlıdır. Polimer zinciri etrafında çok sayıda eksi yüklü ester sülfat gruplarının birbirlerini karşılıklı olarak itmeleri, molekülün yüksek oranda gergin kalmasına neden olmakta, bu esnada hidrofilik doğaları gereği etraflarında hareketsiz su moleküllerinden bir kılıf oluşturmaktadır. Bu iki etki akışa karşı bir direnç oluşturulmasına katkı sağlamaktadır [8].

Karagenanların proteinlere karşı aktifliği de birçok uygulamada kullanılan önemli özelliklerinden biridir. Karagenan molekülleri eksi yük taşırlar ki bu onların potasyum tuzlarında bulunan potasyum gibi pozitif yüklü parçacıklarla birleşmesine neden olur. Aynı zamanda pozitif yüklü proteinlerle de etkileşebilirler. Karagenan sütteki protein ile (kazein) üç boyutlu bir jel ağı oluşturmak suretiyle birleşebilir [9].

Vizkozite derişime, sıcaklığa, diğer çözücülerin varlığına ve karagenan çeşidine ve molekül ağırlığına bağlıdır. Viskozite derişimle yaklaşık üstel olarak artış gösterir. Bu davranış yüklü gruplar içeren doğrusal polimerlerde beklenen bir durumdur ve derişimle birlikte polimer zincirleri arasındaki etkileşim artışının sonucudur. Tuzlar, sülfat grupları arasındaki elektrostatik itmeyi düşürmeleri nedeniyle, karagenan

çözeltilerinin viskozitesini azaltır. Bu özellik de iyonik dev moleküler için beklenen bir davranıştır. Ama düşük sıcaklık ve yeterli tuz derişiminde, karagenan çözeltileri görünür viskozitelerinde bir artışla jelleşebilirler. Bu durum özellikle güçlü jelleşme tetikleyici katkı maddeleri K^+ ve Ca^{++} için doğrudur. Yüksek sıcaklıklarda ise, Ca^{++} iyonu, K^+ ve Na^+ iyonlarına göre viskoziteyi daha fazla düşürür.

Viskozite sıcaklıkla yine üstel bir azalış gösterir. Bu süreç, ısıtma işlemi optimum kararlılık pH si olan 9 da ya da civarında yapıldığında ve ısasal parçalanmanın gerçekleştiği noktaya kadar sürdürülmediğinde, tersinir özellik gösterir. Hem jelleşen hem de jelleşmeyen karagenanlar jelleşme noktası üstündeki sıcaklıklarda bu şekilde davranır. Soğutmada ise, jelleşen karagenanların, jelleşme noktasına ulaşıldığı zaman, tetikleyici katkıların ortamda bulunması halinde görünür viskozitesi aniden artış gösterir [8].

Karagenanlar hidrofilik özellik gösterir yani suda çözünüp organik çözücülerde çözünmezler. Çözünürlükleri, içerdikleri daha hidrofilik özellik gösteren sülfat grupları ve daha az hidrofilik özellik gösteren 3,6 anhidro-galaktoz miktarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle kappa karagenan iota karagenana, o da lamda karagenana göre daha düşük çözünürlüğe sahiptir. Yüksek 3,6 anhidro-galaktoz içerikleri nedeniyle kappa ve iota karagenanın suda tamamen çözülmeleri için ısıtılmaları gerekmektedir. Kappa karagenanın suda tam olarak çözünmesi için 75, iota karagenanın da 40°C nin üstünde sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Lamda karagenan yapısında 3,6 anhidro-galaktoz bulundurmaması ve yüksek miktarda ester sülfat bulundurması nedeniyle oda sıcaklığında suda çözünür [11].

3.1.2 Karagenan Jeller

Karagenanların uygulamadaki yararları temelde, tuz ve sıcaklık değişkenlerine bağlı olarak sulu ortamlarda tersinir jeller oluşturmalarıdır. Belki de karagenanların en önemli özellikleri, yüksek çeşitliliğe sahip olmalarıdır. Kaynak deniz yosununa ve üretim yöntemlerine bağlı olarak, jelleşen ve jelleşmeyen karagenanlar ve jelleşen karagenanlar içinde de farklı jel özellikleri gösterenler vardır [12]. Tablo 3.1 de farklı karagenanların jelleşme özellikleri ve jel yapıları verilmiştir [9].

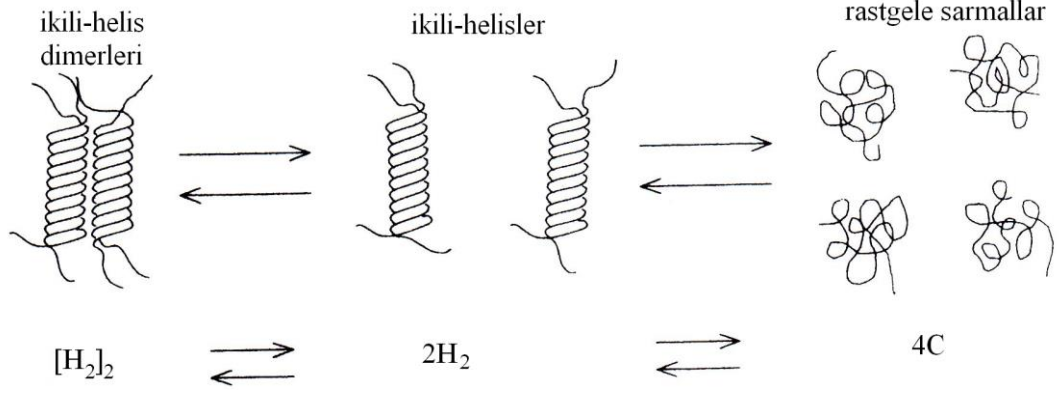
Tablo 3.1: Farklı karagenan tipleri ve jel özellikleri.

Karagenan	Jel Özellikleri
Iota	Kalsiyum tuzlarıyla oluşturulan esnek jeller. Berrak jeller ve sıvı sızması yok. Jeller donma-erime işlemlerine karşı kararlılık gösterir.
Kappa	Potasyum tuzlarıyla oluşturulan sert, katı jeller. Kalsiyum tuzlarıyla oluşturulan kırılğan jeller. Hafif ışık geçirmez (opaque) jeller, şeker eklenmesiyle berraklaşır. Biraz pıhtılaşma (syneresis) gösterir.
Lambda	Jel oluşturmaz, ağdalı sıvılar oluşturur.

Sayısız deneysel çalışmanın ardından, jelleşme özellikleri için karagenan içeren çok sayıda sistemin makroskopik özellikleri hakkında genel bir bilgi yığını oluşturulmuştur. Fakat hala bu özelliklerin moleküler temelleri tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Hatta verilen bir özellik ile eşleştirilen kimyasal yapıların kesinliği bile hala tam olarak netleşmemiştir. Buna bağlı olarak son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu, bir yandan yapı ile işlevsellik arasındaki bağı kurmaya diğer yandan da moleküler çevrenin karagenanın jellerine etkilerinin anlaşılmasına doğru yönelmiştir [12].

Birçok spektroskopik teknik göstermiştir ki jel-sol ve sol-jel geçişleri birbirine paralel, sıcaklığa ve katkı maddelerine bağlı düzen-düzensizlik dönüşümleridir [13-15]. Şu yaygın olarak kabul edilmiştir ki, karagenanın jelleşmesi ikili-helis yapılarının oluşması temeline dayanır. İkili-helis yapısal modeli, ilk olarak karagenanların X ışını kırınım resimlerinden ve örneğin karagenan parçalarının hesaplanan optik dönmelerinin, ışık saçılımı deneyleriyle hesaplanan sonuçlarla karşılaştırılması sonucu ortaya çıkmıştır. Şekil 3.5 de görüldüğü gibi sol durumunda karagenan rastgele sarmallar (coil) halinde bulunur ve düşük sıcaklık karagenan zincirlerinin anhidro-galaktoz yapıları etrafında kıvrılarak ikili-helis yapıyı oluşturmalarını sağlar. Sıcaklık daha da düşürüldüğünde ikili-helisler arasında kümeleşmeler görülmeye başlanır. Sonuç olarak ikili-helis kümeleri çapraz bağlanma noktaları oluşturur ve jelleşmeyi tamamlayacak sonlu ağ yapısını yaratır.

Karagenanın tekrarlayan birimleri sülfat gruplarında elektrik yüküne sahip olduklarından, katkı iyonlarının jelleşme sürecinde belirli rolleri olduğu görülür [16].



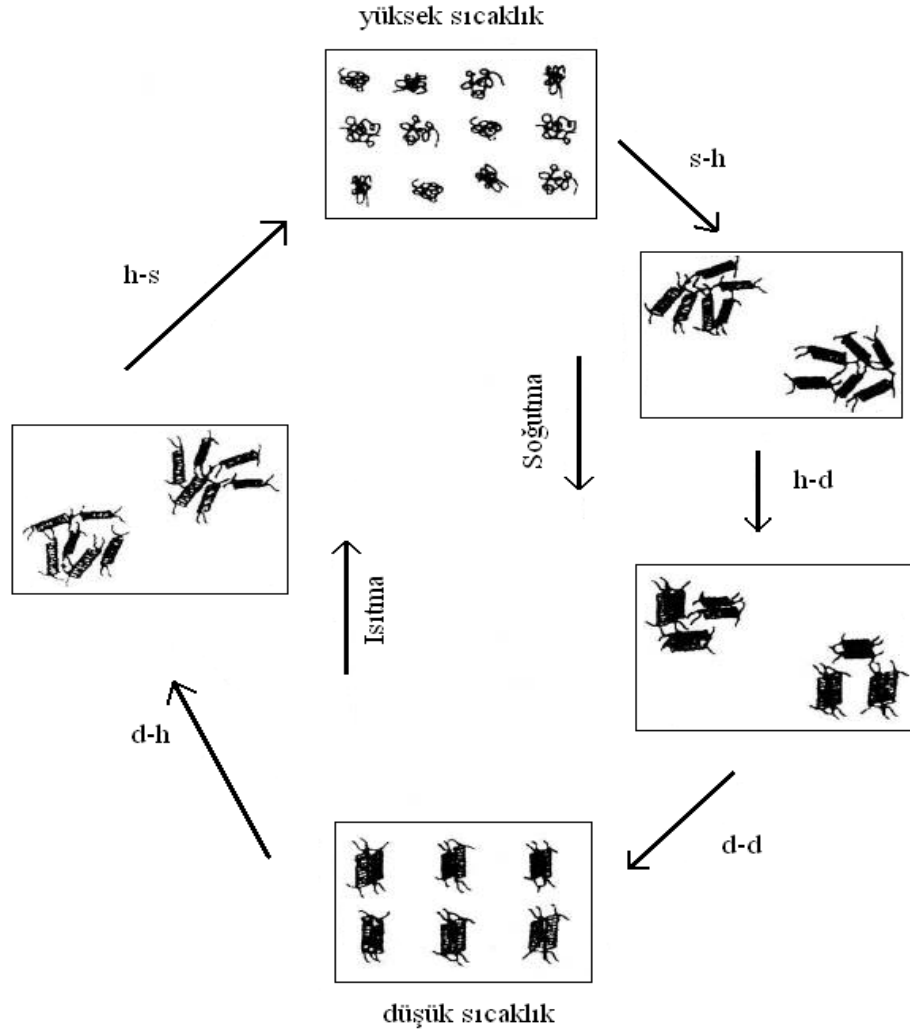
Şekil 3.5: Karagenanlarda rastgele sarmal, helis ve ikili helis oluşumu.

Jelleşme ancak ikili-helislerin kümeleşmesi sürecini sağlayacak koşullar altında gerçekleşir. Kappa karagenan, iota karagenana göre daha az negatif yük taşıdığından, daha büyük ölçüde ikili-helis kümeleşmeleri gösterir ve bu nedenle daha sağlam ve daha az ışık geçirgenliğine sahip jeller oluşturur. En fazla sülfat yapısına sahip olan lambda karagenandır. Düzenli helis yapılar bu tip karagenanda görünmez ve bu nedenle jelleşme gerçekleştirilemez. Lambda karagenanın helis yapılar oluşturmamasının nedeni yapısında anhidro grubu bulundurmaması ve yüksek oranda sülfat bulundurmasıdır [17].

Karagenan jelleşmesinin en dikkat çekici özelliği, yaklaşık tüm tipik davranışların iyonik ortama duyarlılığıdır. Dahası sadece varolan iyonların miktarı ya da yükleri değil aynı zamanda türleri de önemlidir. Çok bilinen bir örnek potasyum iyonunun kappa karagenanın özellikleri üzerindeki etkisidir. Genellikle tuz eklenmesi jelleşmeyi güçlendirir ve düzenli yapının kararlılığını artırır fakat bu iki durumun da ters örnekleri bulunmaktadır. Aynı zamanda önemli ve iyi bilinen bir şey de kappa ve iota karagenan arasındaki tuz duyarlılığı farkıdır [12].

Iota karagenanın yapısal geçişlerinin tuz bağımlılığı da bir çok çalışmada incelenmiştir ve bu tip karagenan için katkı maddesine özgü etkiler araştırılmıştır. Katkı maddelerine özgü etkilerin başında, Ca^{+2} gibi iki yüklü iyonların helisleri kararlı bir yapıya getirme özellikleri gelmektedir [12].

Iota karagenan jelinin sıcaklığa ve karagenan miktarına bağlı olarak yapısal özelliklerini, ışık geçirgenliği yöntemiyle açıklamaya yönelik yapılan bir çalışmada [18] şu sonuçlara varılmıştır. Jel durumunda ısıtılmaya başlayan iota karagenan önce belirli bir sıcaklıkta dimer-helis geçişi ardından da helis-rastgele sarmal geçişi gerçekleştirmektedir. Sol durumuna gelmiş bu malzeme soğutulmaya başlayınca önce rastgele sarmal-helis, ardından helis-dimer ve birde ısıtma sürecinden farklı olarak dimerlerin kendi aralarında yeniden bir düzene girdiği dimer-dimer geçişleri gözlenmiştir (şekil 3.6). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar başka yöntemlerle yapılan benzer çalışmalarla uyum içersindedir ve alan (domain) modeli yaklaşımını destekler.



Şekil 3.6: Iota karagenanda sıcaklığa bağlı yapı değişiklikleri.

Bu çalışma sayesinde elde edilen bir sonuç da rastgele sarmal-helis ve tersi geçişlere karagenan derişiminin fazlaca bir etkisinin olmaması fakat helis-dimer, dimer-helis ve dimer-dimer geçişlerine belli bir dereceye kadar zorlaştıracı etki gösterdiğiidir.

3.2 Floresans Ölçerler (Florometre)

Floresans teknikle yapılan araştırmalarda, deneycinin sahip olabileceği tek ve en önemli alet spektroflorometre ya da kısaca florometredir. Bu deneysel çalışmada şematik gösterimi şekil 3.7 de verilen Perkin Elmer LS 50 florometresi kullanılmıştır. Elde edilen deneysel verinin anlamını, varsa hatalarını ve eksiklerini ancak aletin çalışma ilkelerini ve önlenemez aletsel kusurlarını yeterince kavrayabilmiş kişiler görebilir. Bu nedenle aletin önemli bazı parçalarının çalışma ilkelerinin incelenmesinde yarar vardır.

Şu anda en çok kullanılan ışık kaynakları yüksek basınçlı ksenon (Xe) ark lambalarıdır. Bu lambalar, 270-700 nm arasında, 450 nm civarındaki keskin çizgiler dışında görelî olarak daha sürekli ışık çıktısı sağlarlar. Ksenon ark lambaları, elektronlarla iyonize olmuş Xe atomlarının birleşmesi sürecinin sonucu olarak ışık yayarlar. Bu iyonlar elektrik arkıyla birlikte hızla sürüklenen elektronların Xe atomlarıyla çarpışmaları sonucunda üretilir. Elektronların atomlardan tamamen ayrılması sürekli yayınının nedenidir. Uyarılmış durumdaki Xe atomları geniş yayılım bantları halinde değil keskin çizgiler halinde ışımaya yaparlar. 450 nm civarındaki pikin nedeni budur. Yayılım dalga boyu 280 nm den sonra keskin bir düşüş gösterir. Kuartzdan yapılmış dış zarf 250 nm nin altındaki dalgaboyunda ışığın dışarı çıkmasını engeller [6].

Birçok spektroflorometrede kullanılan monokromatörler prizmalardan değil genellikle kırınım ağlarından yapılmıştır. Bir monokromatörün başarım ölçütü dağıtma (dispersion) ve kaçak ışık seviyesiyle belirlenir. Bir florometre için monokromatör seçiminde düşük kaçak ışık seviyesine sahip monokromatörler seçilip kaçak ışığın yarattığı sorunlar önlenmeye çalışılır. Kaçak ışık, manokromatörden geçen, istenenden farklı değerlerdeki dalgaboyuna sahip ışık için kullanılan genel bir tanımdır. Ayrıca monokromatörler verimliliği artırabilmek için düşük şiddetteki ışığı algılayabilecek yetenekte olmalıdır.

Yarıık aralıkları genellikle değiştirilebilir ve tipik bir monokromatör hem giriş hem de çıkış yarıklarına sahiptir. Bir monokromatörü geçen ışık Şiddeti yaklaşık olarak yarıık aralığının karesiyle orantılıdır. Geniş yarıık aralıkları yüksek sinyal Őiddetlerine ve dolayısıyla yüksek Őiddet-gürültü oranlarına sebebiyet verir. Küçük yarıık aralıkları düşük ışık Şiddeti yanı sıra yüksek çözünürlük sağlar.

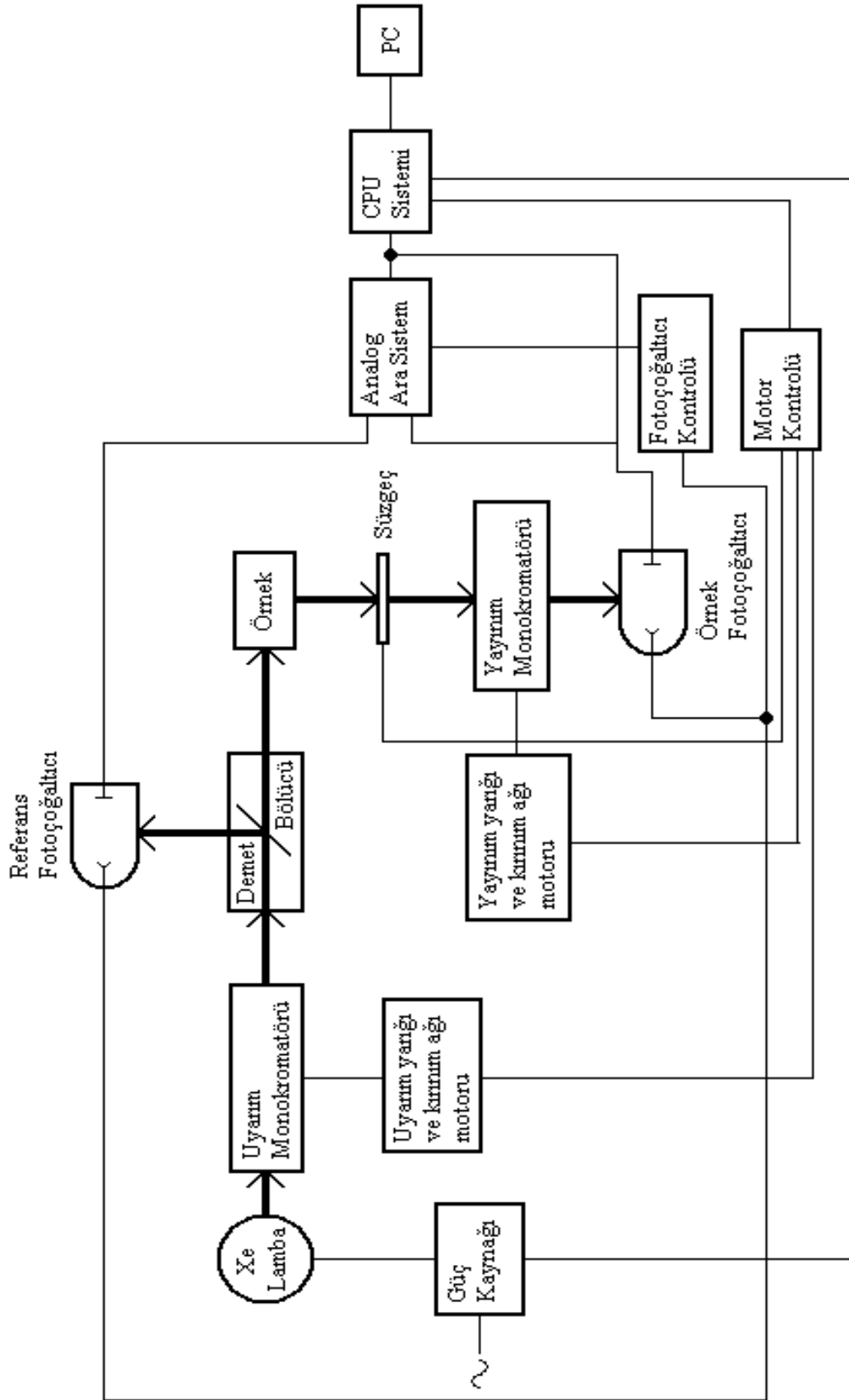
Düzlemsel kırınım ağları genellikle mekanik olarak üretilir ve bazı yarııklarda kusurlara sahip olabilirler. İçbükey kırınım ağları genellikle holografik yöntemle ve ışık direnci (photoresist) yöntemiyle üretilir ve kusurlar nadiren oluşur. Kırınım ağlarındaki kusurlar kaçak ışık miktarının artmasının temel nedenidir. Bu nedenle holografik kırınım ağları floresans spektroskopisi için daha çok tercih edilirler. Ama daha geniş ölçekli ölçümlerde düzlemsel kırınım ağları da kullanılabilir.

Kırınım ağı kullanan monokromatörlerin bir önemli özelliği de ışık geçirme verimlerinin dalgaboyuna bağımlılığıdır. Genellikle uyarım monokromatörü mor ötesi bölgede yayınım monokromatörü de görünür bölgede verimli çalışan kırınım ağları seçilerek bu sorun kısmen halledilebilir.

Ayrıca kırınım ağı kullanan monokromatörlerin ışığın kutupluğuna bağlı olarak verimlerinin değiştiğini de belirtmek gerekir. Bu nedenle gözlenen floresans Şiddetleri yayınımın kutupluluğuna bağımlı olabilir. Örneğin yayınım spektrumunu kaydederken sahip olunan kutupluluk durumuna bağlı olarak, yayınım spektrumu farklı dalgaboylarına kayıp Şekil değiştirebilir [6].

Yaklaşık bütün florometreler algılayıcı olarak fotoçoğaltıcı tüpler (FT) kullanır. FT ışık Őiddetine bağlı olarak elektrik akımını üreten bir aytıttır.

Bir fotoçoğaltıcı tüp bir foto katottan ve büyütme işlemini gerçekleştiren bir dizi dinottan ibarettir. Foto katot bir pencerenin içinde yer ayan ince film halinde bir metaldir. Gelen fotonlar bu yüzeyden elektronların kopmasına neden olurlar. Foto elektronların üretim verimi gelen ışık Őiddetine bağlıdır. Foto katot genellikle 1000-2000 V civarında bir değerde negatif potansiyelde tutulur. Dinotlar da eksi potansiyelde tutulmaktadır fakat dizi boyunca bu potansiyel gittikçe azalır. Birinci dinotla foto katot arasındaki potansiyel genellikle 50-200 V arasında bir değerde sabit tutulur. Bu potansiyel farkı elektronun koptuktan sonra birinci dinoda doğru ivmelenmesine neden olur.

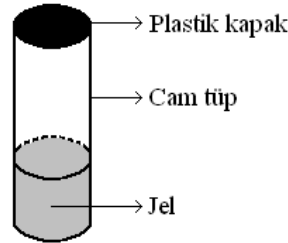


Şekil 3.7: Perkin Elmer LS 50 spektrofloreometresinin şematik gösterimi.

Birinci dinotla çarpışmadan sonra potansiyel farkına bağlı olarak, elektron 5 ile 20 arasında fazladan elektronun kopmasına neden olur. Bu süreç, dinot dizisi boyunca, bir akım atımı anoda ulaşınca kadar sürer. Bu atımın şiddeti FÇT ye uygulanan potansiyel farkına bağlıdır [6].

3.3 Malzeme Hazırlanışı ve Deneyin Yapılışı

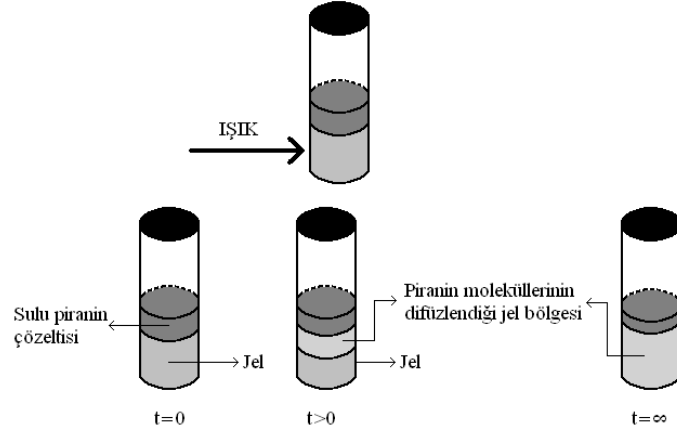
Deneyde kullanılacak silindirik cam kaptta, 80 °C ye kadar ısıtılmış 400 µl saf suyun içine (0,4 g), $3,2 \cdot 10^{-3}$ g CaCl_2 tuzu konarak manyetik karıştırıcıyla türdeş bir çözelti elde edilinceye kadar yaklaşık 2 dakika karıştırıldı. Ardından bu tuz çözeltisine $0,8 \cdot 10^{-2}$ g iota karagenan tozu eklendi. Karagenan da suda tamamen çözülüp türdeş bir karışım elde edilene kadar yaklaşık 5 dakika karıştırıldı. Elde edilen sol durumundaki karagenan çözeltisi oda koşullarında jelleşmesi için soğumaya bırakıldı (şekil 3.8). Bu şekilde 4 farklı sıcaklıkta kullanmak üzere 4 tüp kütlece %2 iota-karagenan ve %0,8 CaCl_2 jeli hazırlandı. Deneyde floresans ajan olarak kullanılacak piraninden 10^{-3} molar derişimde sulu çözelti hazırlandı.



Şekil 3.8: Cam tüpte hazırlanmış iota karagenan jeli.

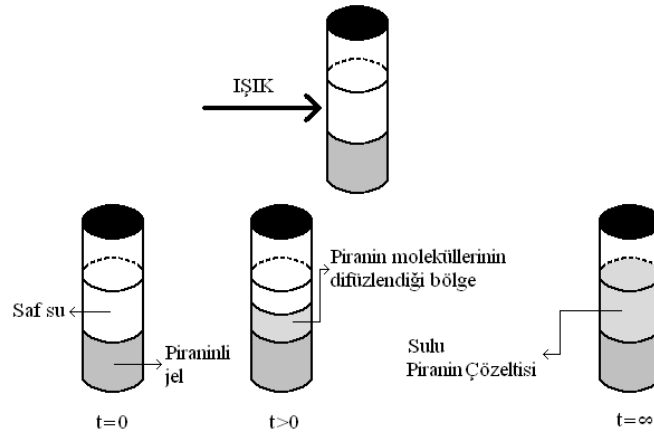
Deney iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada sulu piranin çözeltisi jelin üstüne konmuş ve farklı sıcaklıklarda piranin moleküllerinin jele difüzyonu ve jelin şişmesi incelenmiştir. Bu aşamada ışık şekil 3.9 da gösterildiği gibi sadece jele gönderilmiş ve zamanla floresans ajanların sayısının bu bölgede artmasıyla floresans şiddetin arttığı gözlenmiştir. Bu süreçte saçılan ışığın zamanla azalması, jelin su moleküllerini de soğurarak şiştiği ve ikili helis yapıların birbirlerinden uzaklaşarak jeli daha ışık geçirgen bir hale getirdiğini göstermektedir [19]. Elde edilen verilerden piranin moleküllerinin jele iletimleri için difüzyon katsayıları, D_{sj} ve şişme zaman

sabitleriyle τ_1 , bütünsel difüzyon katsayıları, D_c hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar kullanılarak her bir süreç için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 3.9: Piranin moleküllerinin jele difüzyonu deneyi çizelgesi

İkinci aşamada, deneyin ilk kısmında içine piranin molekülleri sokulmuş jellerin üstüne saf su konmuş ve piranin moleküllerinin jelden saf suya iletimleri incelenmiştir. Bu kısımda ışık şekil 3.10 da gösterildiği gibi yalnızca suya gönderilmiş ve yine sudaki piranin moleküllerinin zamanla artışının floresans şiddetinin de artmasına neden olduğu gözlenmiştir. Burada da elde edilen verilerden difüzyon katsayıları, D_{js} ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 3.10: Piranin moleküllerinin jelden suya difüzyonu deneyi çizelgesi

Her iki durumda da örnek üzerine 420 nm dalgaboyunda ışık gönderilmiş ve 90° açıda 300-650 nm dalgaboyu aralığı taranmıştır. Elde edilen spektrumlarda piranin

moleküllerinin beklenildiği gibi 510 nm civarında yaptığı floresans yayını ve 420 nm de saçılan ışık şiddetleri gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deney iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada piranin moleküllerinin jele difüzyonu ve jelin şişmesi incelenmiştir. İkinci aşamada ise piranin moleküllerinin içine sokuldukları jelden saf suya difüzyonu incelenmiştir.

4.1 Piranin Moleküllerinin Jele Difüzyonu ve Jelin Şişmesi

Deneyin ilk aşaması olan bu bölümde farklı sıcaklıklarda jelin içine piranin moleküllerinin iletimi incelenmiştir. Işığın gönderildiği bölgede piranin moleküllerinin sayısındaki artışın, floresans şiddetinin artmasına neden olduğu kabul edilmiştir. Elde edilen grafikler Ek A da verilmiştir. Bu grafiklerde floresansın belli bir en büyük değerden sonra azalıyor olması, ortamın optik yoğunluğunun artması sonucu iç süzgeç etkisinin (inner filter effect) gerçekleşmesi şeklinde yorumlanmıştır. Bu olay bizim hesaplarımız açısından herhangi bir sorun teşkil etmemektedir çünkü hesaplarımız küçük zaman yaklaşımı içerisinde sınırlandırılmıştır. Herhangi bir t anında ortama iletilmiş madde miktarı floresans şiddetiyle doğru orantılı olacaktır.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{I_t}{I_\infty} \quad (4.1)$$

Bu kabul yapıldıktan sonra, eşitlik 2.6, küçük zaman yaklaşıklığı yapılarak ilk terim dışındaki terimler ihmal edilince eşitlik 4.2 de verilen şekle dönüşür.

$$\frac{I_t}{I_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

O halde normalize edilmiş floresans şiddeti değerlerinin $t^{1/2}$ ye göre çizilmiş grafiklerinden difüzyon katsayısını hesaplamak mümkündür. Bu grafikler, eğim çizgileri ve eğim çizgilerinin denklemleri Ek B de verilmiştir. Herhangi bir grafiğin eğimi m ile gösterilirse difüzyon katsayısı

$$D = \frac{m^2 \pi a^2}{16} \quad (4.3)$$

eşitliğiyle hesaplanabilir. Deneysel ölçümler ve farklı sıcaklıklar için hesaplanan D_{sj} difüzyon katsayısı değerleri tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1: Piranin moleküllerinin jele difüzyonu için deneysel veriler ve difüzyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	a (cm)	Eğim	D_{sj} (10^{-5} cm ² /s)
30	1	0,0147	4,2429
40	1	0,0164	5,2810
50	1	0,0172	5,8088
60	1	0,0218	9,3313

Farklı sıcaklıklar için elde edilen bu difüzyon katsayıları ve eşitlik 2.7 de verilen Arrhenius denklemi kullanılarak, bu süreç için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Arrhenius denkleminin logaritması alınırsa

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

ifadesi elde edilir. Ek F deki şekil F.1 de bu süreç için $\ln D - 1000/T$ grafiği gösterilmektedir. Bu grafikte çizilen eğim çizgisinin denklemi de verilmiştir. Grafiğin eğimine m dersek, aktivasyon enerjisi;

$$E_a = -mR \quad (4.5)$$

şeklinde elde edilir. Böylece piranın moleküllerinin jele difüzyonu için aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabitinin değeri, 1,986 Kcal/molK olarak alınırsa, $E_{sj} = 4,89$ Kcal/mol olarak hesaplanır.

Deneyin bu bölümünde göz önüne alınması gereken bir diğer olay da piranın molekülleriyle birlikte su moleküllerinin de jelin içine girerek jeli şişirmesidir. Zaman ilerledikçe saçılan ışık şiddetinde gözlenen azalma jelin şiştiğinin göstergesi olarak kabul edilmiştir. Saçılan ışığın zamanla davranışını gösteren grafikler Ek A da verilmiştir. Saçılan ışık şiddeti, I_s ile jelin içinden geçen ışık şiddeti, I_g arasında

$$I_s = 1 - I_g \quad (4.6)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Herhangi bir t anında jel tarafından soğurulup jelin şişmesine neden olan su moleküllerinin miktarı, W_t , jelin içinden geçen ışık şiddetiyle doğru orantılı olarak kabul edilirse

$$\frac{W_t}{W_\infty} = \frac{I_{gt}}{I_{g\infty}} = 1 - \frac{I_{st}}{I_{s\infty}} \quad (4.7)$$

şeklinde bir bağıntı elde edilir. Bu durumda eşitlik 2.16 ile verilen Li-Tanaka denklemi

$$\ln\left(\frac{I_{st}}{I_{s\infty}}\right) = \ln B_1 - \frac{t}{\tau_1} \quad (4.8)$$

halini alır. Normalize edilmiş saçılan ışık şiddetlerinin logaritmalarının t ye göre grafikleri Ek C de verilmiştir. Bu grafiklerden τ_1 ve B_1 değerleri elde edilebilir. Elde edilen bu değerlerden ve Ek G de verilen R- B_1 ve R- α_1 grafiklerinden R ve α_1 değerleri de bulunabilir. Ardından 2.14 eşitliği kullanılarak bütünsel difüzyon katsayıları, D_c hesaplanabilir. Hesaplanan bu değerler ve deneysel veriler tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4.2: Şişme olayı için deneysel veriler, katsayılar ve difüzyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	τ_1 (dak)	B_1	R	α_1	a(cm)	D_c ($10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)
30	68,0272	0,9347	0,666	0,9953	1,1	2,24
40	52,9101	0,9495	0,6826	0,9074	1,1	3,47
50	48,0769	0,9604	0,6945	0,8339	1,1	4,52
60	32,1543	0,9575	0,6914	0,8546	1,1	6,44

Elde edilen bu farklı sıcaklıktaki difüzyon katsayısı değerlerinden Arrhenius eşitliği kullanılarak Ek F deki şekil F.2 grafik yardımıyla yukarıda anlatılan yöntem kullanılarak aktivasyon enerjisi $E_c = 6,78 \text{ Kcal/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

4.2 Piranin Moleküllerinin Jelden Suyu Difüzyonu

Deneyin ikinci aşaması olan bu bölümde farklı sıcaklıklarda jelin içine önceki aşamada sokulmuş piranin moleküllerinin saf suya iletimi incelenmiştir. Işığın gönderildiği bölgede piranin moleküllerinin sayısındaki artışın, floresans şiddetinin artmasına neden olduğu kabul edilmiştir. Elde edilen grafikler Ek D de verilmiştir. Bu grafiklerde floresans şiddeti 30, 40 ve 50 °C de belli bir en büyük değerden sonra azalma göstermemiş ama 60 °C de yapılan deneyde belirgin bir azalma görülmüştür. Bu durum yine optik yoğunluğunun artması sonucu iç süzgeç etkisinin gerçekleşmesi şeklinde yorumlanmıştır ve yüksek sıcaklıklarda bu etkinin artması daha fazla piranin molekülünün suya iletilebildiği gerçeğiyle uyumlu görünmektedir. Deneyin bu aşamasında da bu etki bizim hesaplarımız açısından herhangi bir sorun teşkil etmemektedir çünkü hesaplarımız küçük zaman yaklaşımı içerisinde sınırlandırılmıştır.

Deneyin birinci aşamasında yapılan kabullerin hepsi bu aşamada da geçerlidir. Eşitlik 4.2 ve Ek E de verilen grafikler kullanılarak difüzyon katsayısı, D_{js} ve eşitlik 4.4 ile Ek F de şekil F.3 de verilen grafik yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanabilir. Tablo 4.3 de deneysel veriler ve hesaplanan difüzyon katsayıları verilmiştir.

Tablo 4.3: Piranin moleküllerinin jelden suya difüzyonu için deneysel veriler ve difüzyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	a (cm)	Eğim	D_{js} (10^{-5} cm ² /s)
30	1	0,0082	1,3202
40	1	0,0107	2,2480
50	1	0,0139	3,7936
60	1	0,0150	4,4178

Bu veriler ışığında aktivasyon enerjisi $E_c = 8,35$ Kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

5. VARGI VE GELECEK ÇALIŞMALAR

Tablo 5.1 de elde edilen sonuçların hepsi değer aralıklarıyla birlikte verilmiştir.

Tablo 5.1: Tüm süreçler için elde edilen değerler.

Gözlemlenen Süreç	Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)
Pirinin moleküllerinin jele difüzyonu	4 – 9.10 ⁻⁵	4,89
Jelin şişmesi	2 – 6.10 ⁻⁴	6,78
Pirinin moleküllerinin suya difüzyonu	1 – 4.10 ⁻⁵	8,35

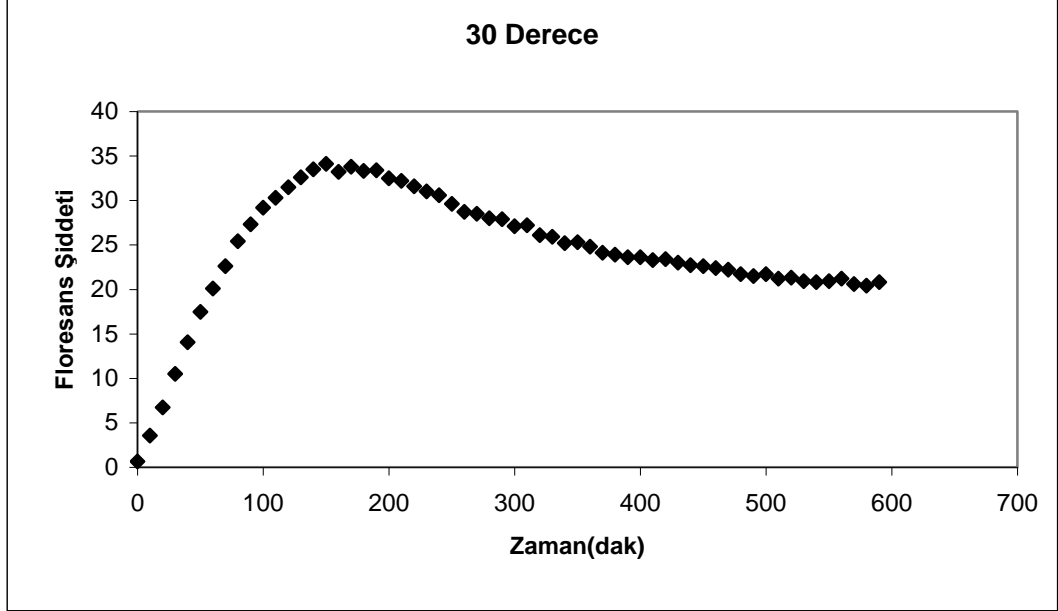
Bu deneysel çalışmanın sonucunda Fick yasasının karagenan jellerine difüzyon süreçlerini modellemek için kullanışlı bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Ayrıca jellerin şişme süreçlerini de Li-Tanaka modeliyle açıklamak uygun görünmektedir. Difüzyon katsayılarının sıcaklıkla artıyor olması da istatistiksel fiziğin kabullerine uygun bir davranıştır. Sıcaklıkla moleküler hareketler hızlanıp difüzyon sürecini de çabuklaştırmıştır.

Elde edilen değerlerden pirinin moleküllerinin difüzyonunda, jele iletimlerinin suya iletimlerine göre daha düşük enerji gerektirdiği görünmektedir. Ayrıca suya iletim hızı jele iletim hızından daha büyük olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçların net olarak yorumlanabilmesi için farklı bir takım çalışmalar yapıp suyun ortamdaki varlığının ve jelin ilk aşamada şişiyor olmasının difüzyona etkileri incelenmelidir. Ayrıca karagenan jelinin farklı sıcaklıklarda gösterdiği yapısal farklılıklar da göz önüne alınmalıdır.

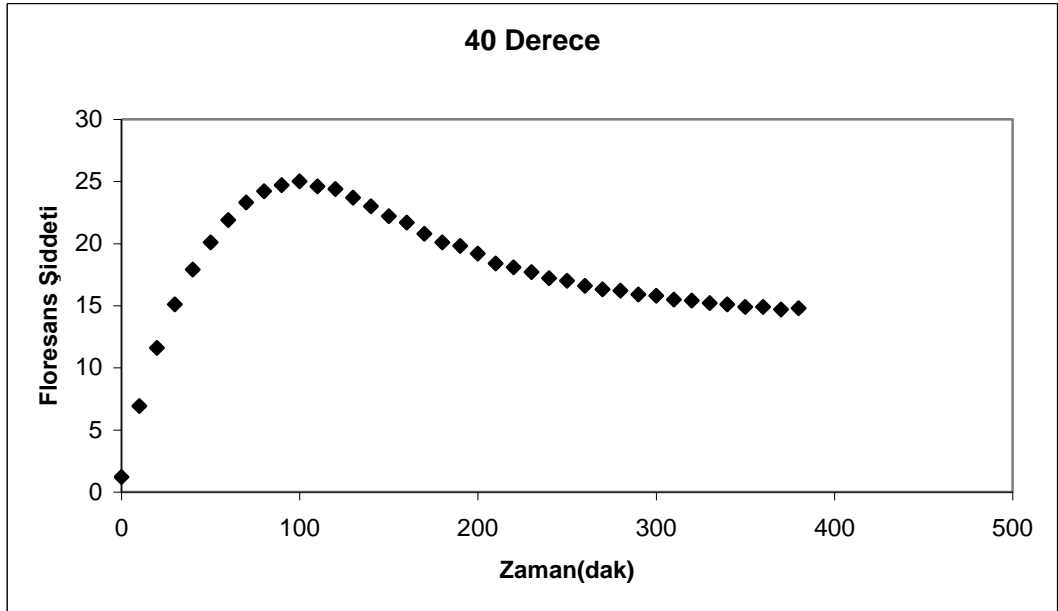
Bu konuda farklı parametrelerin difüzyona etkisini incelemek için çeşitli çalışmalar yapılabilir. Pirinin derişiminin difüzyona etkisini anlayabilmek için

farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler ve çözücünün etkisini anlayabilmek için farklı çözücülerde hazırlanan çözeltiler kullanılabilir. Molekül büyüklüğünün difüzyona etkisini anlamak için farklı floresans ajanların difüzyonu incelenebilir. İletimin gerçekleştiği ortamın etkisi karagenan jelleri içine katılan farklı miktarda katkı maddeleriyle ya da farklı tip karagenan karışımlarının hazırlanmasıyla anlaşılabilir. Tek başına kullanılan karagenan miktarının arttırılması da ortamın difüzyona etkisini anlamada yardımcı olabilir. Ayrıca jel-sol geçiş sıcaklığı civarında yapılan deneyler hem karagenan yapısı hakkında hem de difüzyonun doğasını anlama konusunda önemli yararlar sağlayabilir. Son olarak kurumuş ve tam şişmiş karagenan jellerine difüzyonun incelenmesi de çözücü katsısının ortaya çıkartılması anlamında katkılar sağlayabilir.

EK A

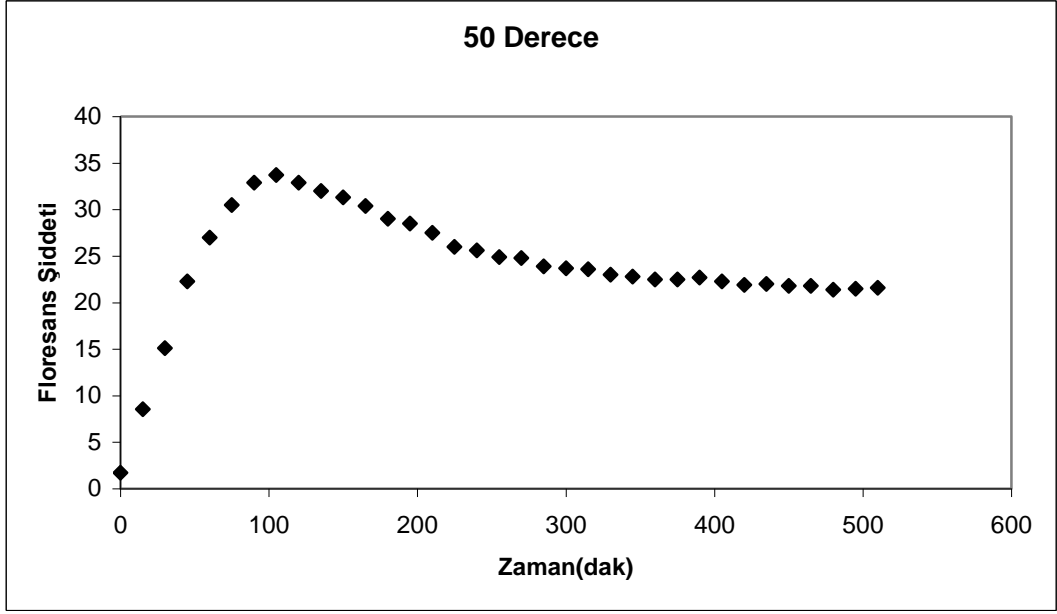


(a)

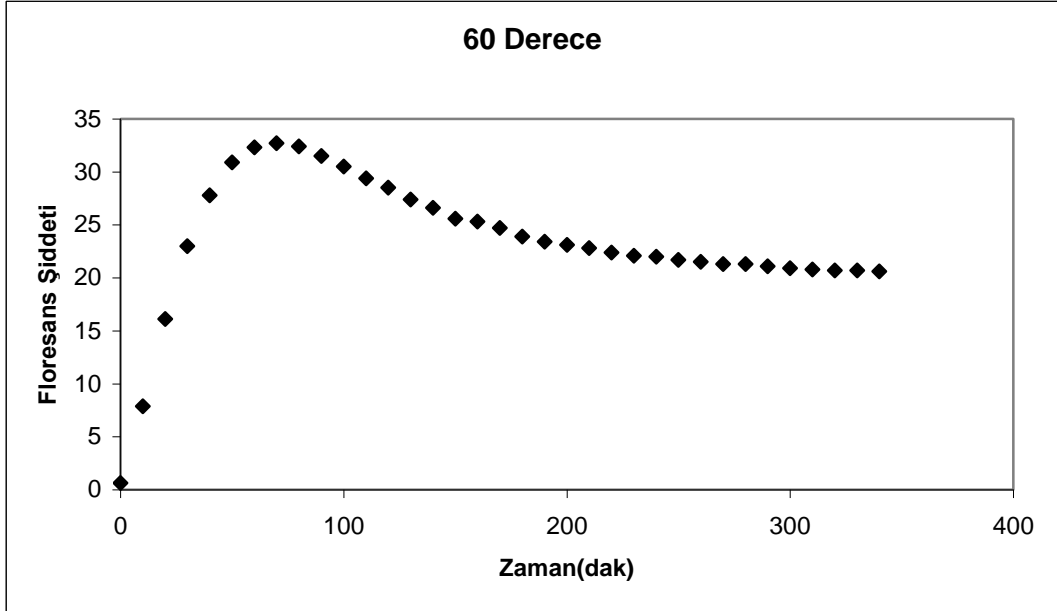


(b)

Şekil A.1: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği

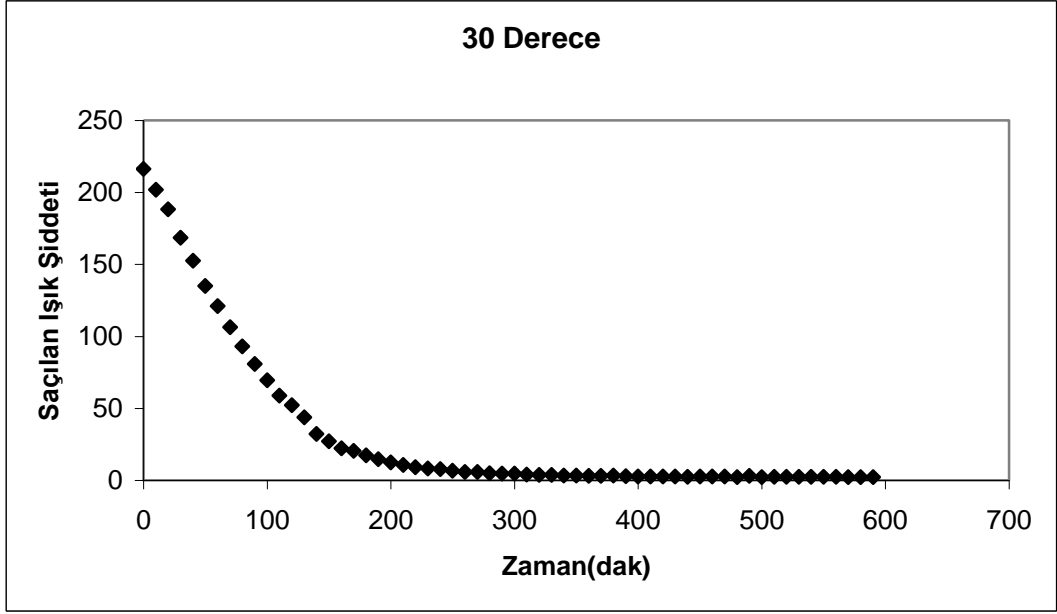


(a)

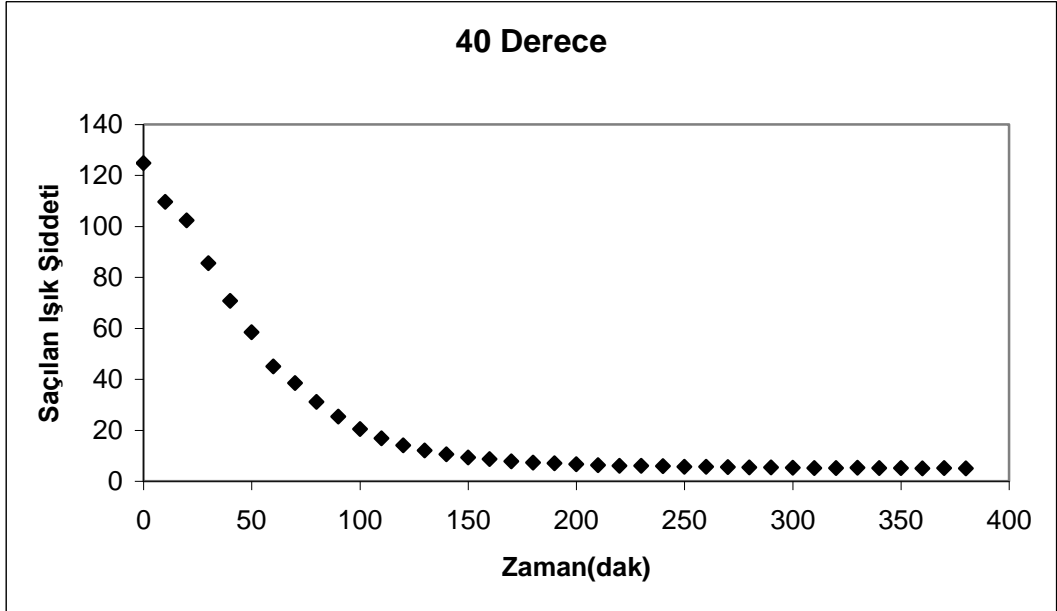


(b)

Şekil A.2: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği.

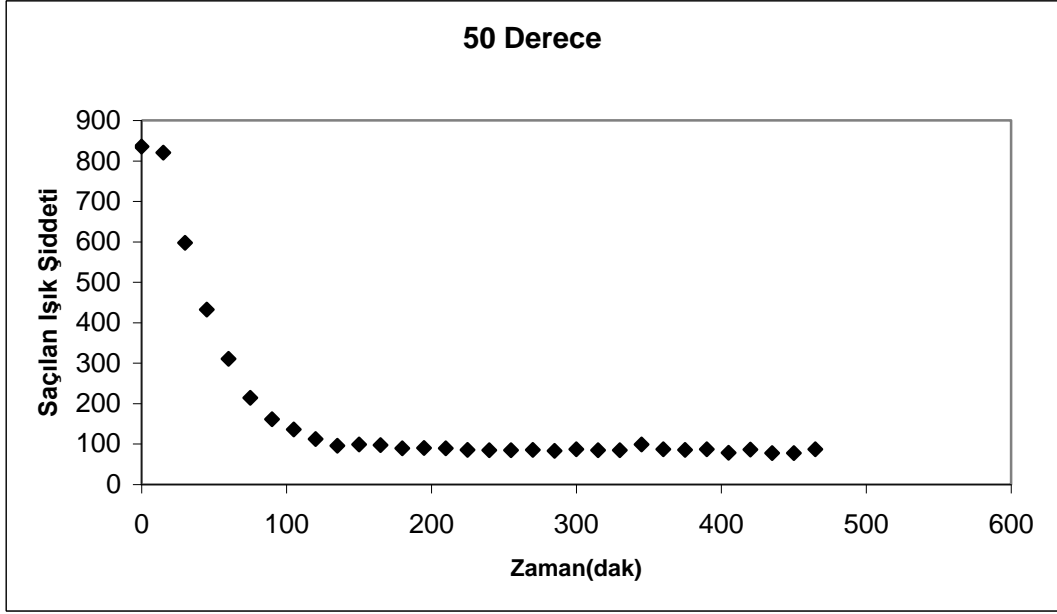


(a)

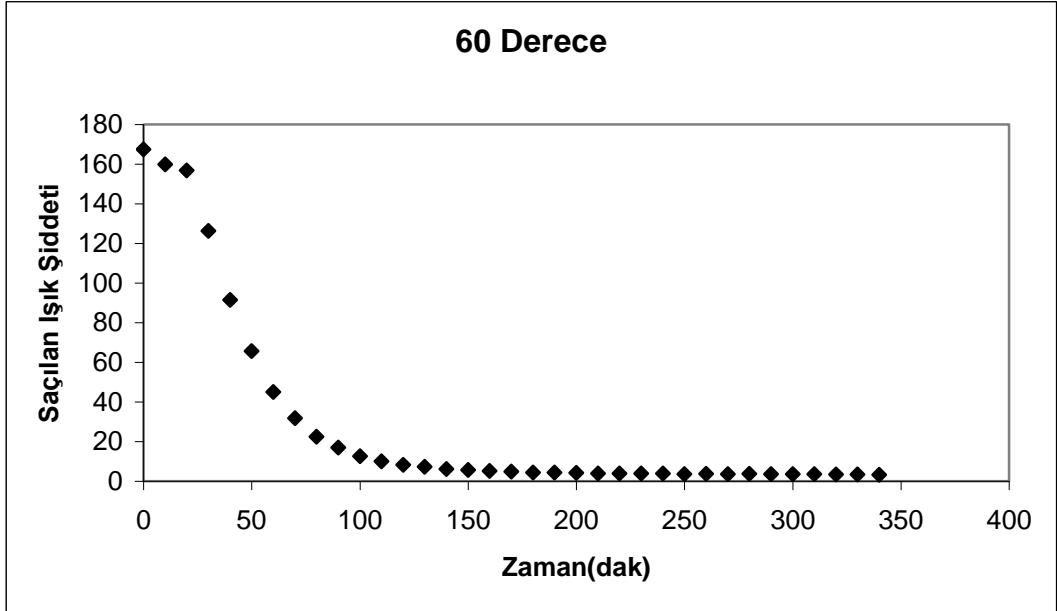


(b)

Şekil A.3: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de saçılan ışık şiddetinin zamana göre grafiği.



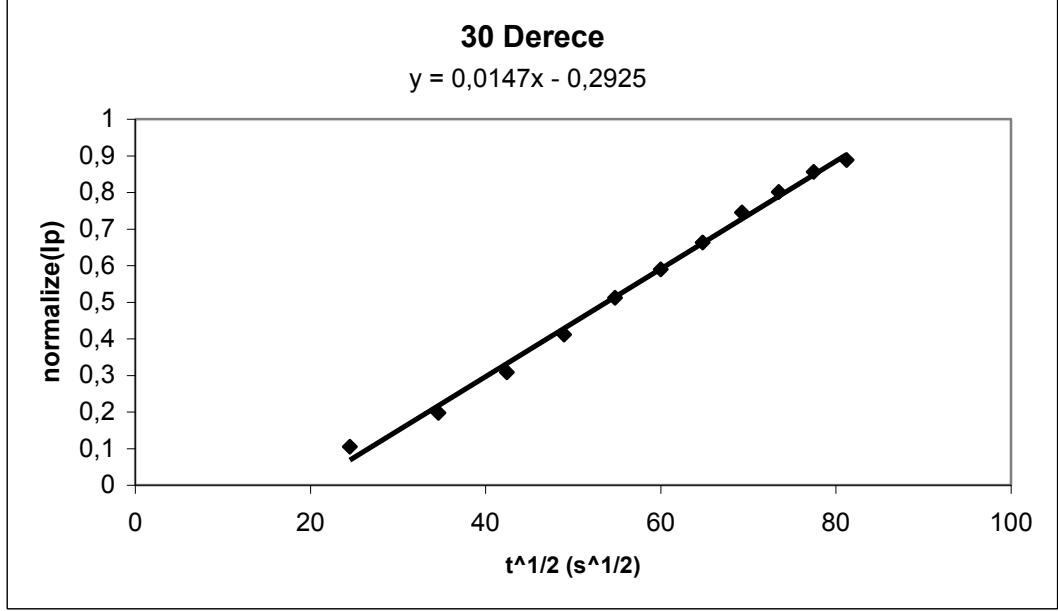
(a)



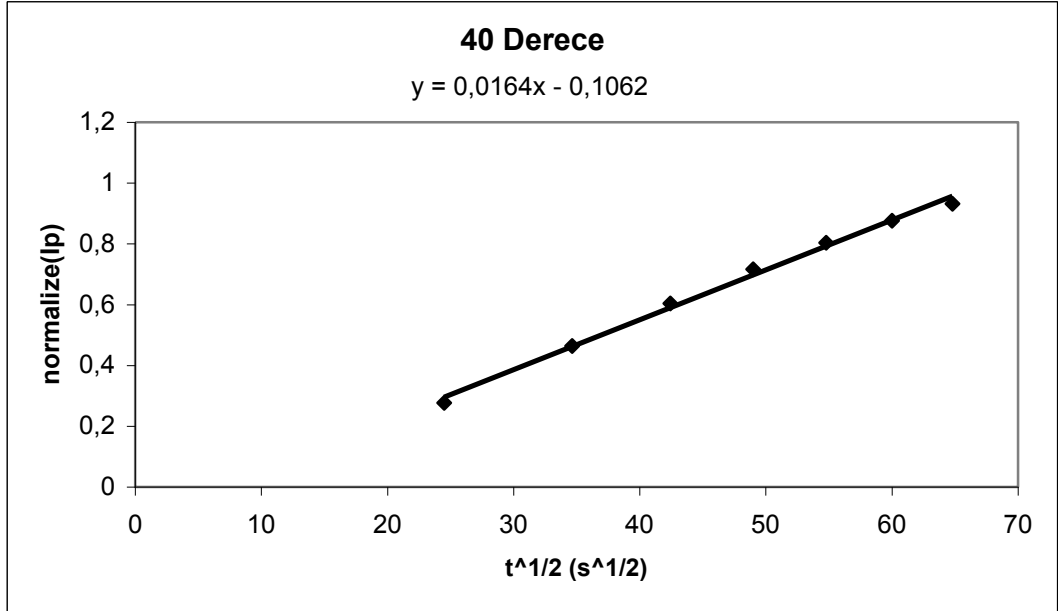
(b)

Şekil A.4: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de saçılan ışık şiddetinin zamana göre grafiği.

EK B

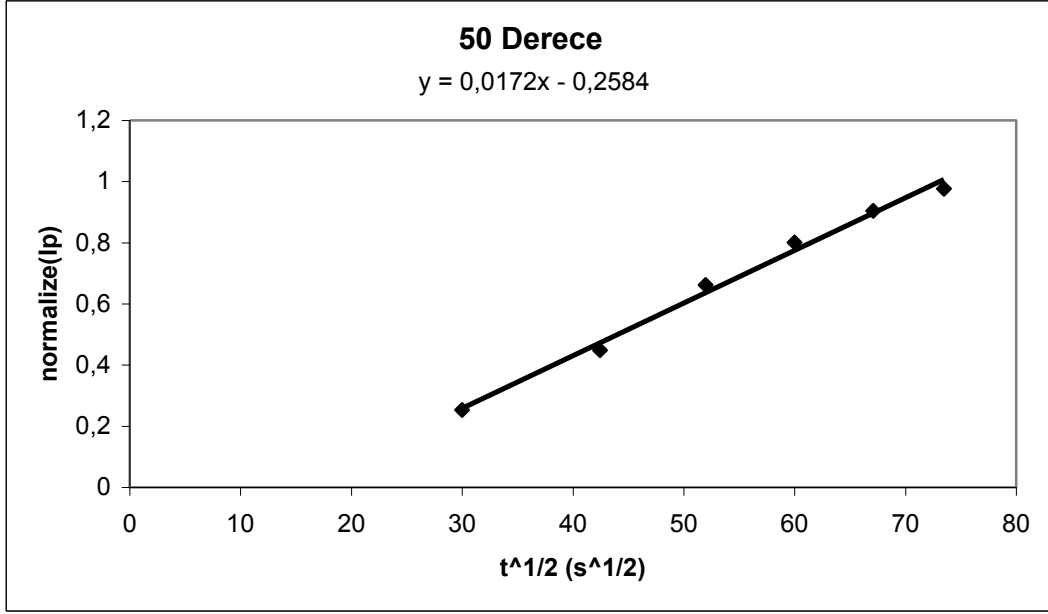


(a)

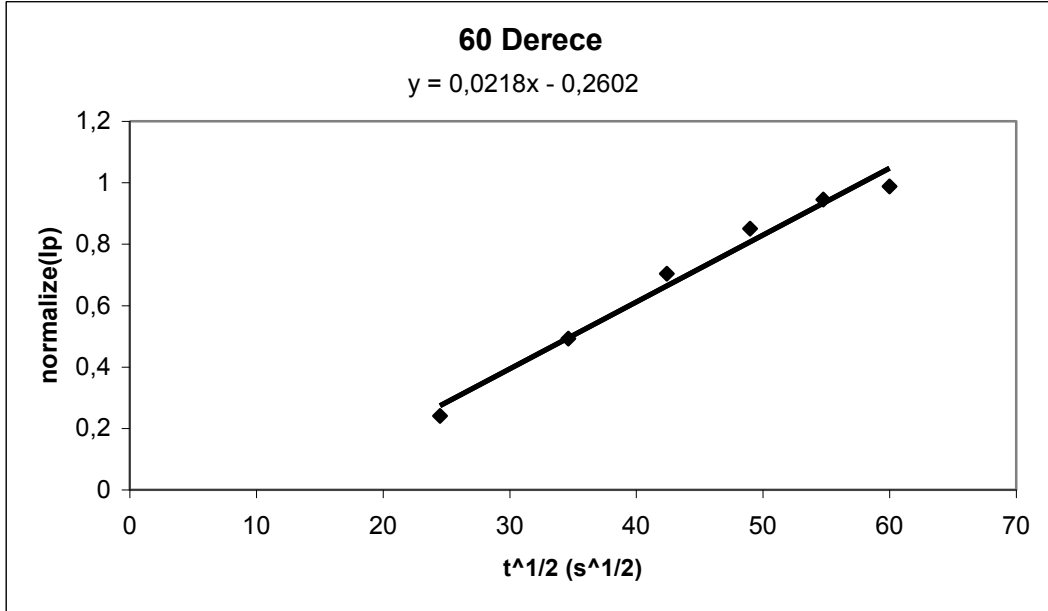


(b)

Şekil B.1: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği.



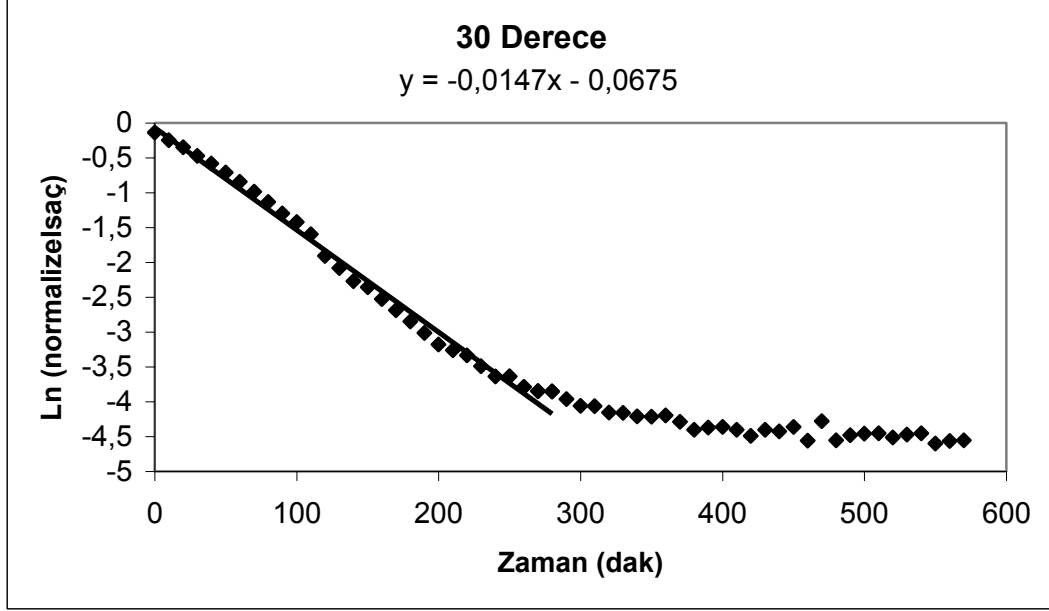
(a)



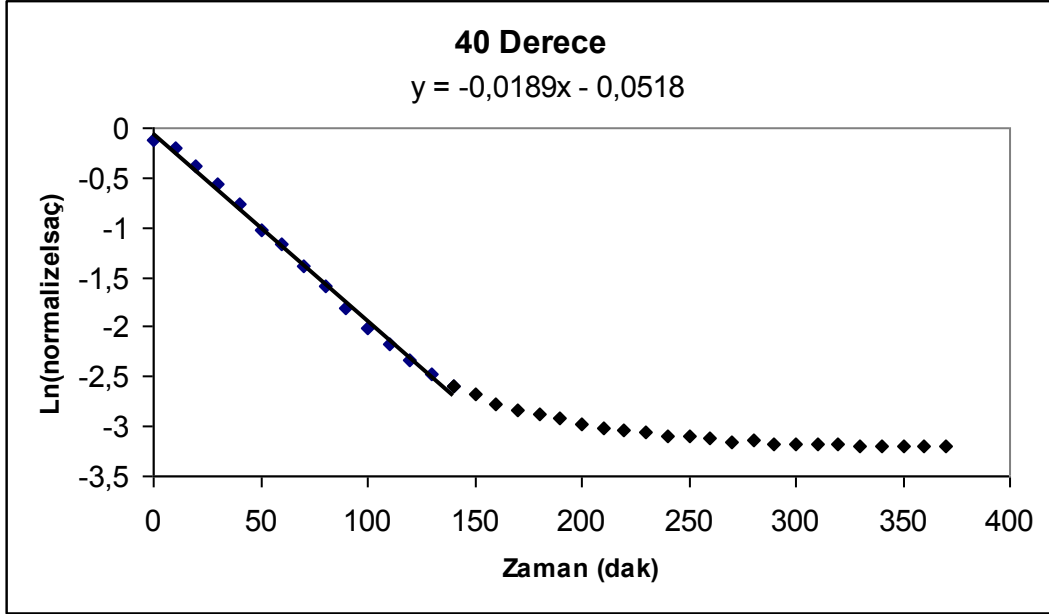
(b)

Şekil B.2: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği.

EK C

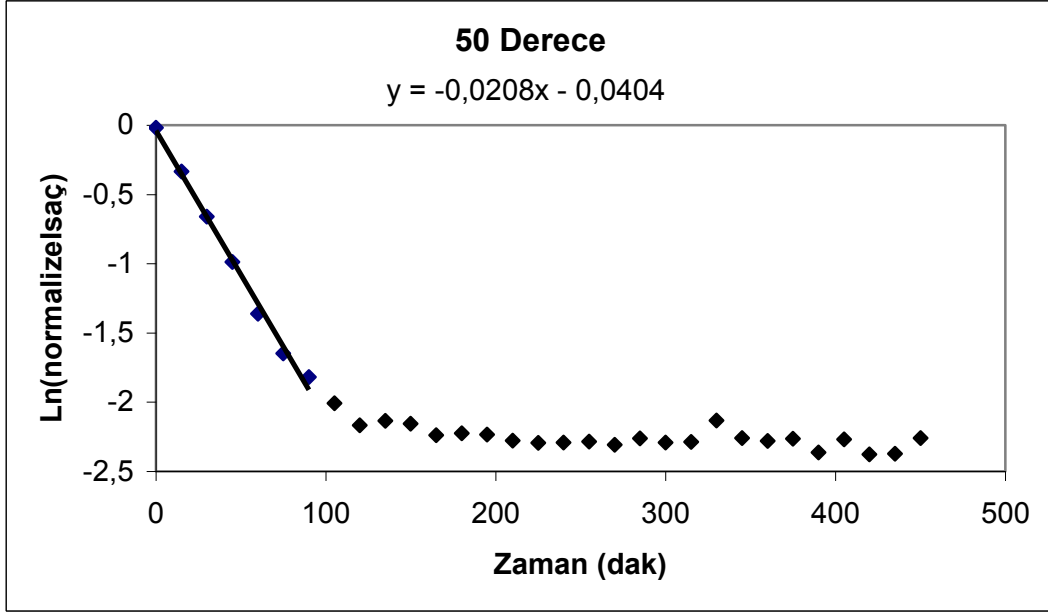


(a)

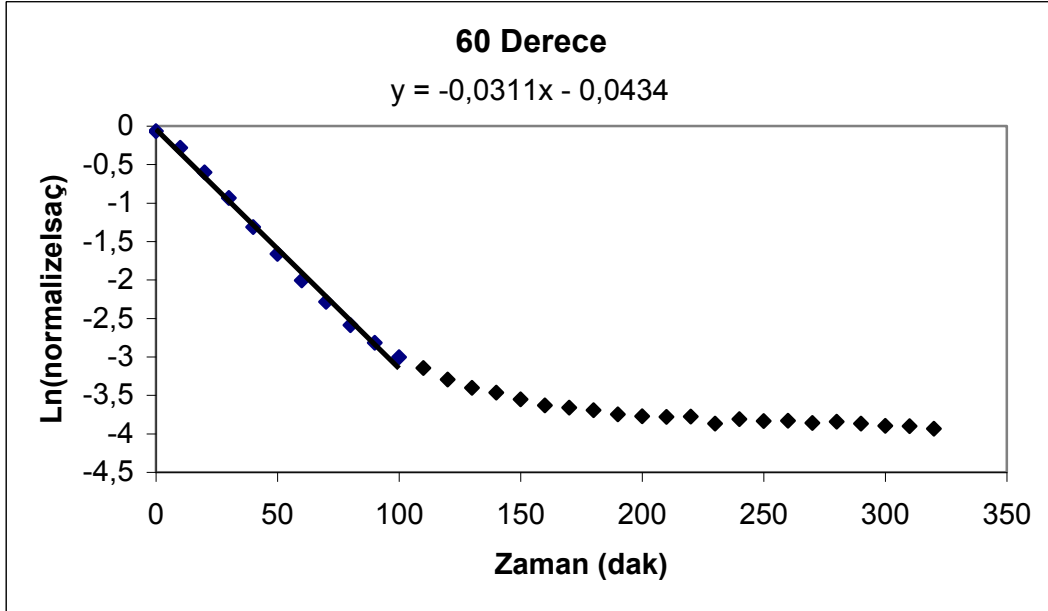


(b)

Şekil C.1: Deneyin birinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de normalize saçılan ışık şiddetinin logaritmasının zamana göre grafiği.



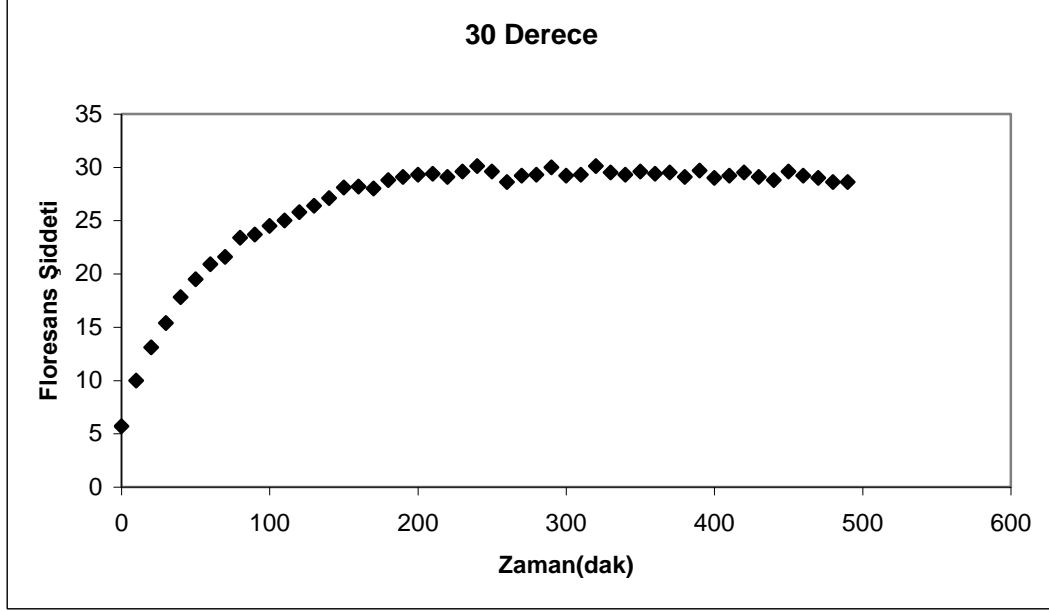
(a)



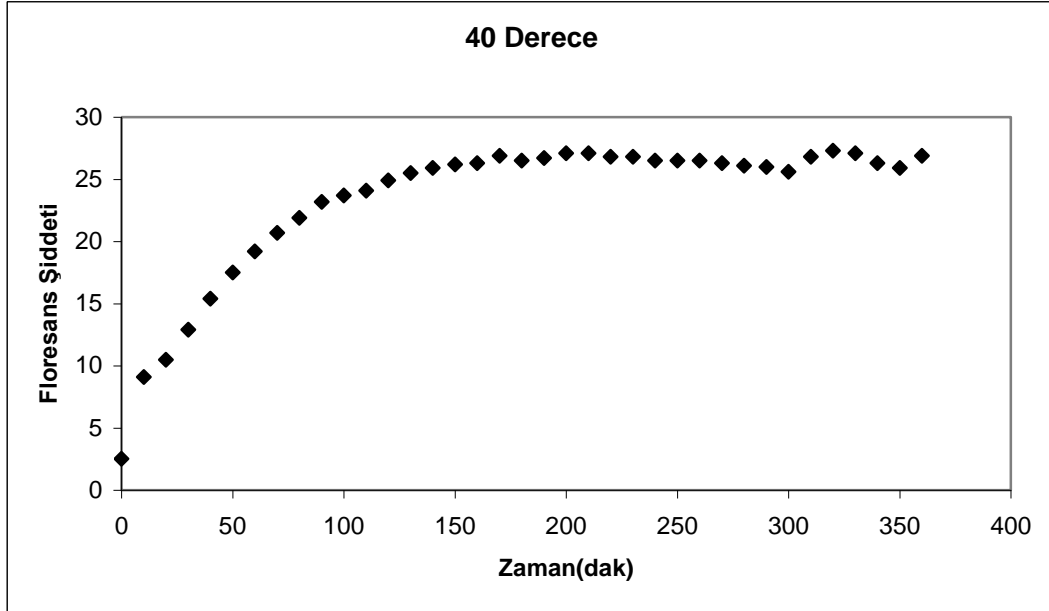
(b)

Şekil C.2: Deneyin birinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de normalize saçılan ışık şiddetinin logaritmasının zamana göre grafiği.

EK D

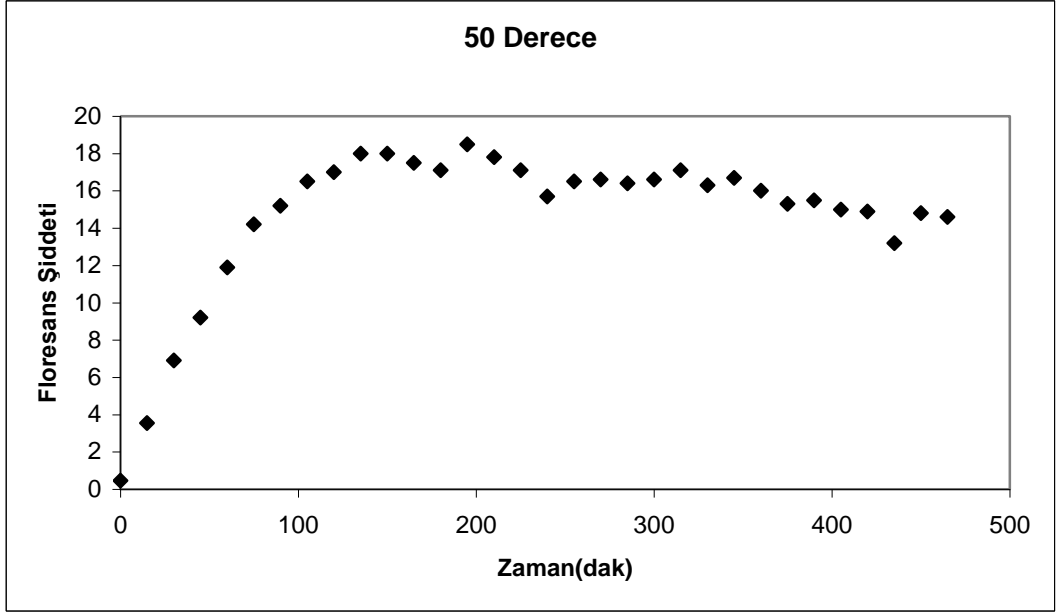


(a)

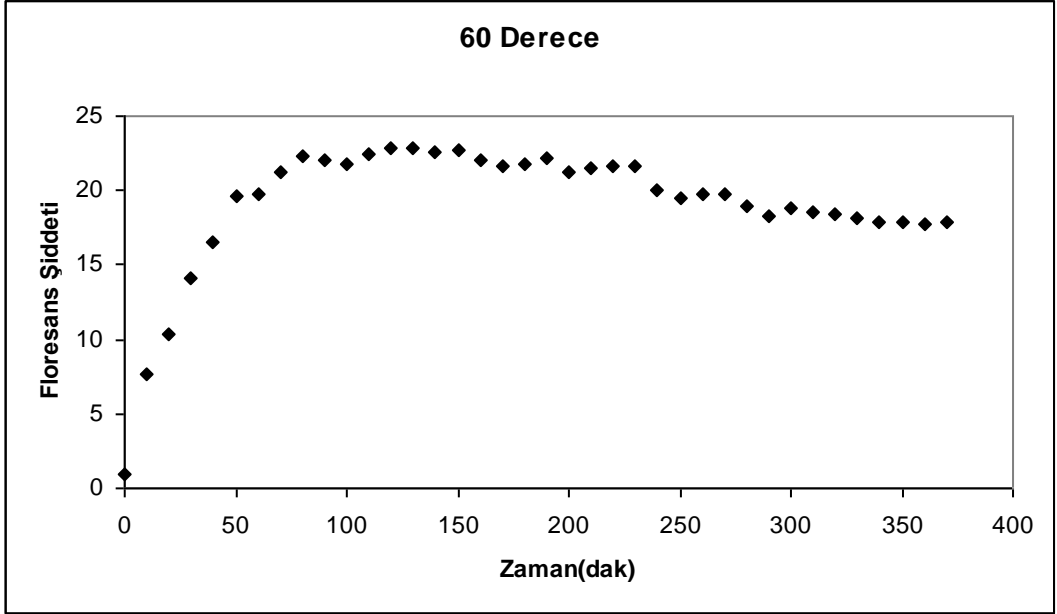


(b)

Şekil D.1: Deneyin ikinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği.



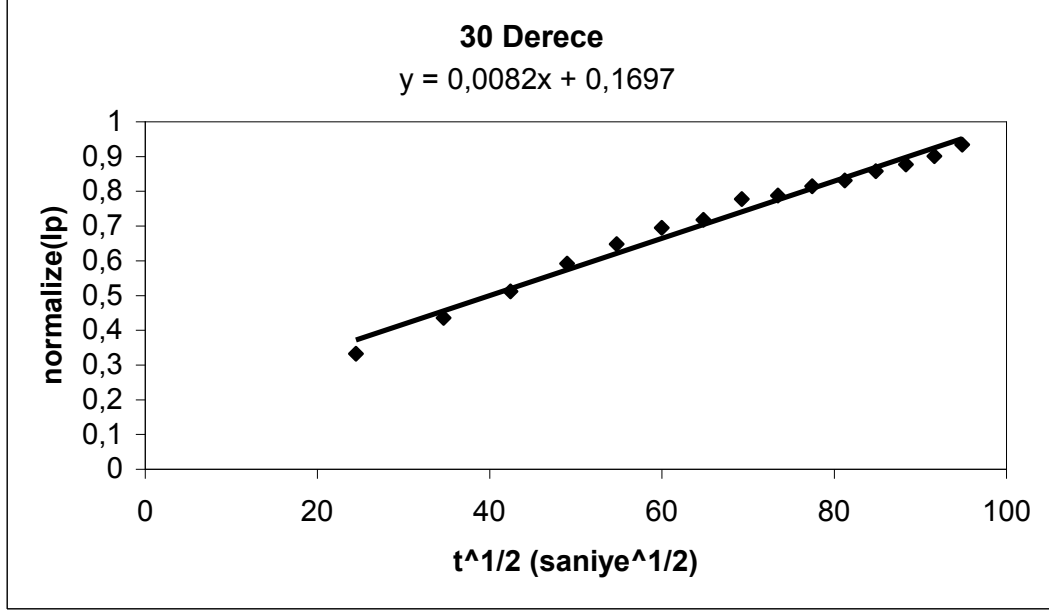
(a)



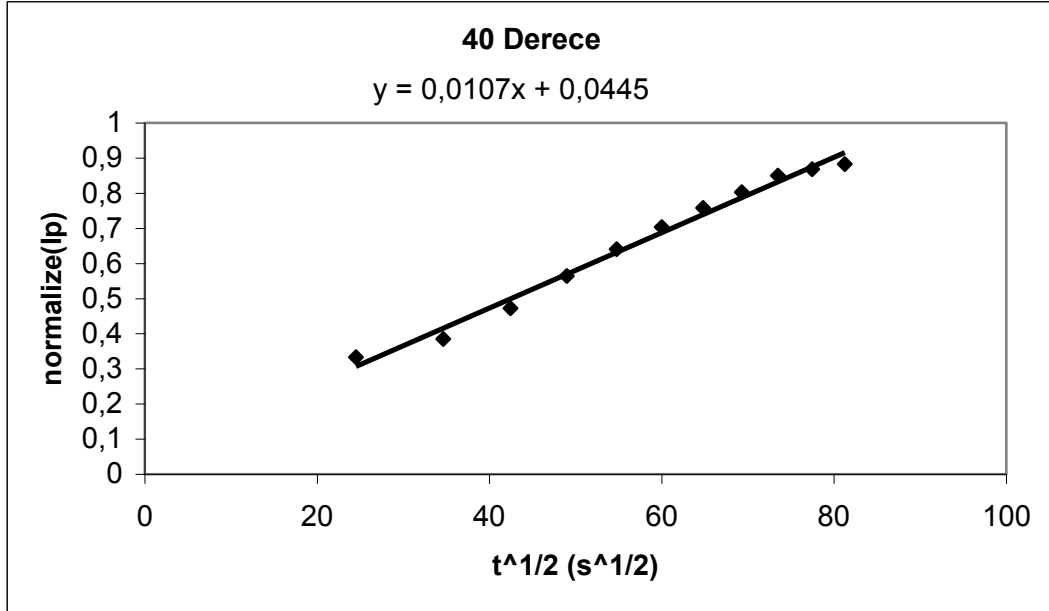
(b)

Şekil D.2: Deneyin ikinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de floresans şiddetinin zamana göre grafiği.

EK E

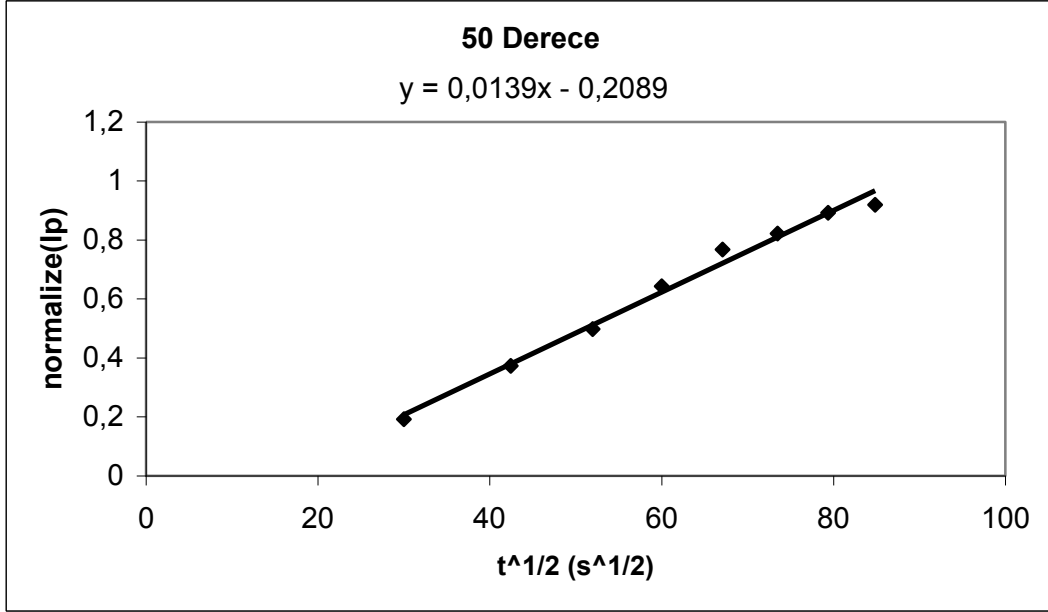


(a)

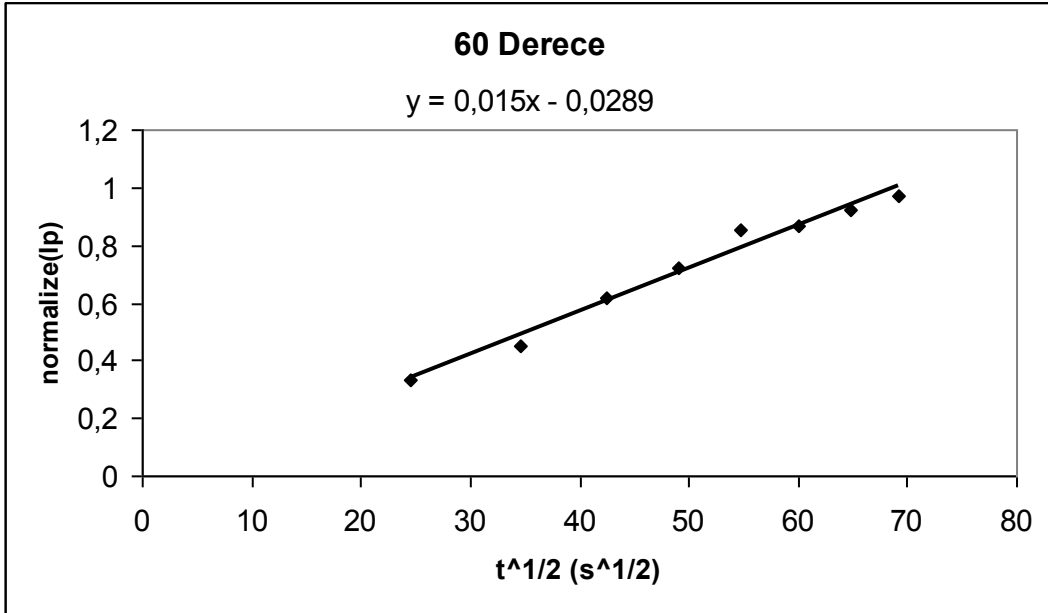


(b)

Şekil E.1: Deneyin ikinci aşamasında (a) 30 ve (b) 40 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği.



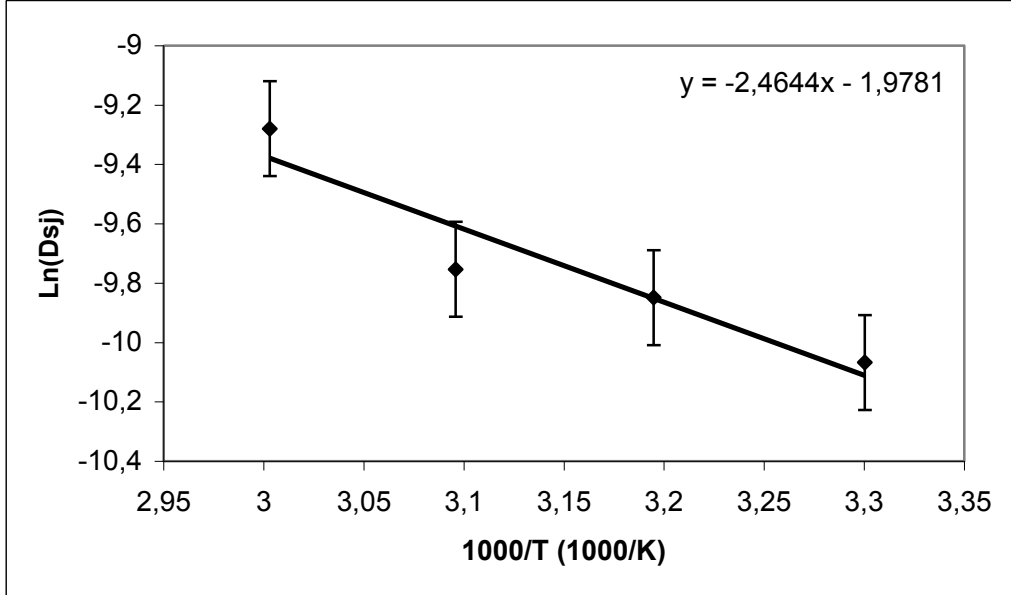
(a)



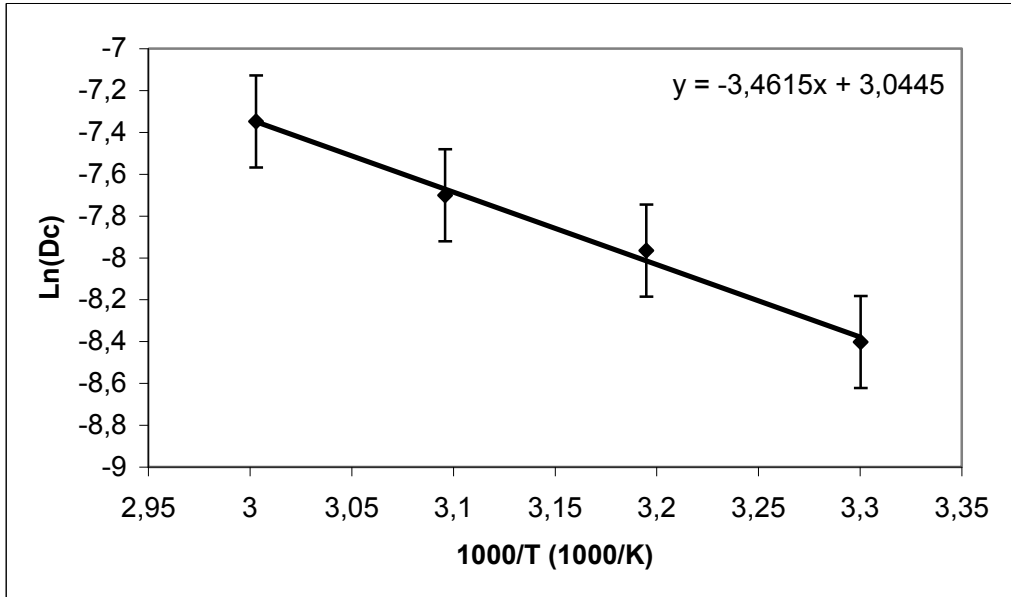
(b)

Şekil E.2: Deneyin ikinci aşamasında (a) 50 ve (b) 60 °C de normalize floresans şiddetinin zamanın kareköküne göre grafiği.

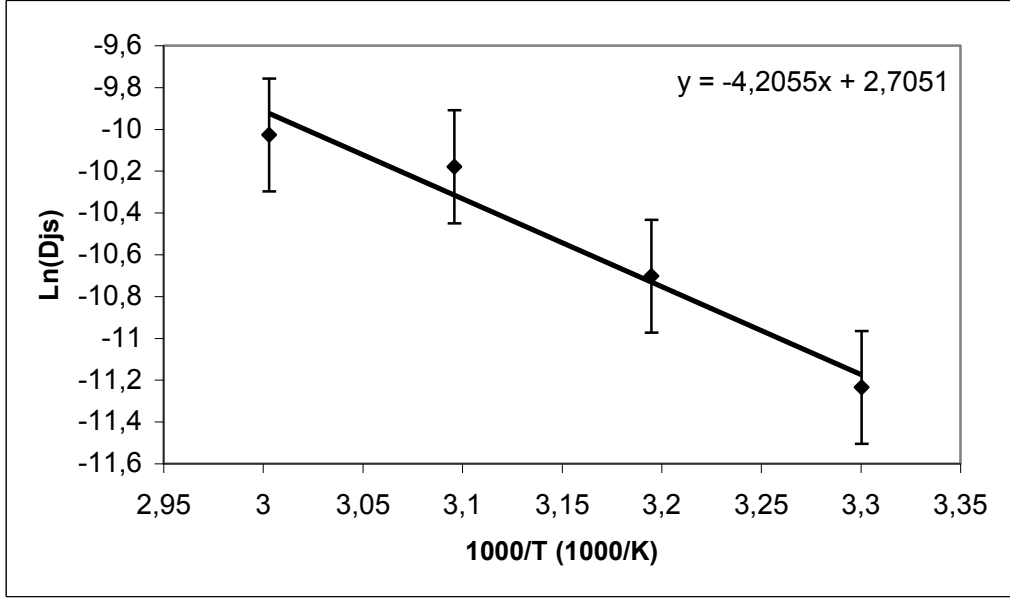
EK F



Şekil F.1: Piranin moleküllerinin jele difüzyonu sürecinde hesaplanan difüzyon katsayılarının logaritmasının $1000/T$ ye göre grafiği.

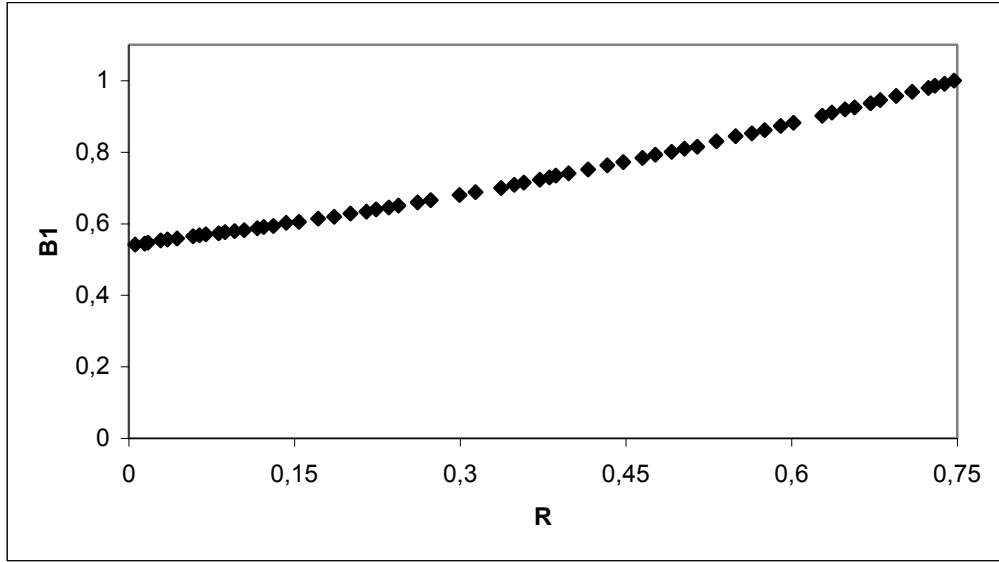


Şekil F.2: Jelin şişmesi sürecinde hesaplanan bütünsel difüzyon katsayılarının logaritmasının $1000/T$ ye göre grafiği.

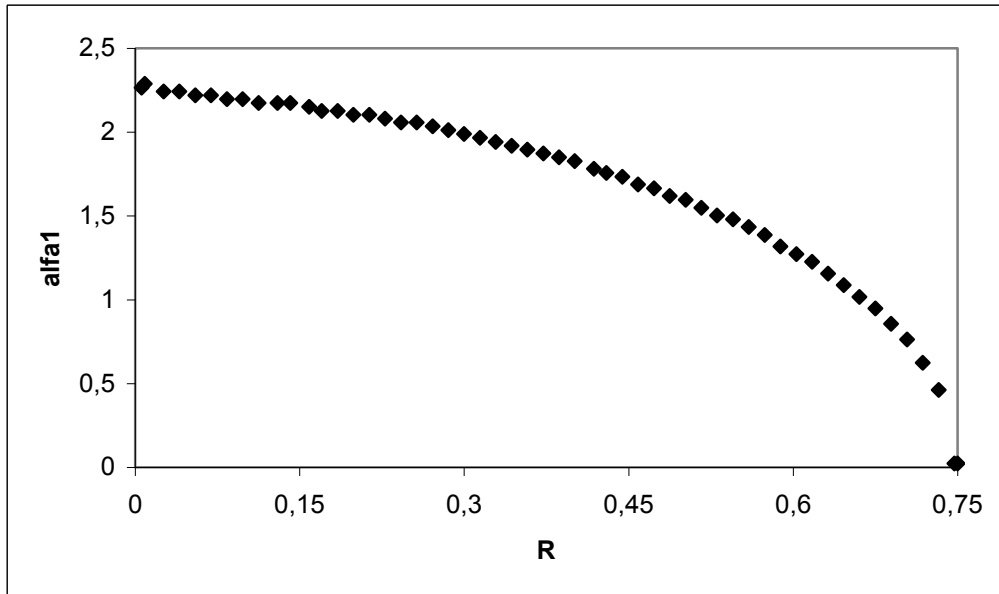


Şekil F.3: Piranın moleküllerinin jelden suya difüzyonu sürecinde hesaplanan difüzyon katsayılarının logaritmasının $1000/T$ ye göre grafiği.

EK G



Şekil G.1: Li-Tanaka modelinde R- B_1 grafiği.



Şekil G.2: Li-Tanaka modelinde R- α_1 grafiği.

KAYNAKLAR

- [1] **U.S. Congress, Office of Technology Assessment**, September 1993, Biopolymers: Making Materials Nature's Way-Background Paper, U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- [2] **Kara, S.**, 2003. Polimer jellerin oluşum ve faz geçiş süreçlerinin foton geçirme tekniği ile incelenmesi, *Doktora Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [3] **Crank, J.**, The Mathematics of Diffusion, 1964, Oxford University Press, London, Chapter 1, 5.
- [4] **Tanaka, T.**, Experimental Methods in Polymer Science, 2000, Academic Press, pp 442.
- [5] **Valeur, B.**, Molecular Fluorescence Principles and Applications, 2001, Willey-VCH, Chapter 1, 2, 3, 4.
- [6] **Lakowicz, J. R.**, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 1983, Plenum Press, New York, Chapter 1, 2.
- [7] **Yong L., Tanaka T.**, 1990, Kinetics of Swelling and Shrinking of Gels, *The Journal of Chemical Physics*, **92**, 1365.
- [8] **McHugh, D. J.**, Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds, 1987, FAO, Rome, Chapter 3.
- [9] **McHugh, D. J.**, A Guide to The Seaweed Industry, 2003, FAO, Rome, Chapter 7.
- [10] <http://www.lsbu.ac.uk/water/hycar.html>.
- [11] <http://www.acroyali.com/carrageenan.htm>.
- [12] **Stephen, A. M.**, Food Polysaccharides and Their Applications, 1995, Marcel Dekker, Inc., New York, Chapter 8.
- [13] **Pekcan, Ö. and Tari, Ö.**, 2004, A fluorescence study on the gel-to-sol transition of κ -carrageenan, *International Journal of Biological Macromolecules*, **34**, 223-231.
- [14] **Kara, S. and Tamerler, C. and Bermek, H. and Pekcan, Ö.**, 2003, Cation effects on sol-gel and gel-sol phase transitions of κ -carrageenan-water system, *International Journal of Biological Macromolecules*, **31**, 177-185.

- [15] **Özbek, H. and Pekcan, Ö.**, 2004, Critical exponents of thermal phase transitions in κ -carrageenan-water system, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **676**, 19-27
- [16] **Yuguchi, Y. and Thuy, T. T. T., Urakawa H., Kajiwara K.**, 2002, Structural characteristics of carrageenan gels: temperature and concentration dependence, *Food Hydrocolloids*, **16**, 515-522.
- [17] **Dea, M. C. I.**, 1989, Industrial polysaccharides, *Pure & Applied Chemistry*, **61**, No 7, 1315-1322
- [18] **Kara, S. and Pekcan, Ö.**, 2005, Photon transmission study on conformational ordering of iota-carrageenan in CaCl_2 solutions, *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics*, **22**, No 6, 747-754
- [19] **Kara, S. and Tamerler, C. and Arda, E. and Pekcan, Ö.**, 2003, Photon transmission study on swelling of κ -carrageenan gels prepared in various concentrations, *International Journal of Biological Macromolecules*, **33**, 235-243.

ÖZGEÇMİŞ

Evren ATAMAN 1981 yılında Ankara’da doğdu. 1998 yılında Bostancı Hayrullah Kefoğlu Lisesi’nden 2003 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü’nden mezun oldu. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrencisidir.